

**Bismutbasierte Nanoröhren und mesoskopische Partikel von  
intermetallischen Phasen des Typs  $\text{Bi}_nM$  ( $n = 1 - 4$ ,  $M = \text{Ni, Rh}$ )**

**– Niedertemperatursynthese, Charakterisierung und  
Untersuchungen zu potentiellen Anwendungen –**

**DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Dresden

von

Dipl.-Chem. Daniel Köhler

geboren am 26. März 1982 in Dresden

eingereicht am 15.07.2011

Diese Dissertation wurde in der Zeit von 11/2006 bis 05/2011

an der Professur für Anorganische Chemie II angefertigt.

Gutachter: Prof. Dr. Michael Ruck (TU Dresden)  
Prof. Dr. Stefan Kaskel (TU Dresden)

Datum der Verteidigung: 05.10.2011

„Was wir wissen, ist ein Tropfen, was wir nicht wissen, ein Ozean“  
*I. Newton (1643 – 1727)*

---

## *Inhaltsverzeichnis*

<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Analysenmethoden und Geräte.....</b>	<b>3</b>
2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) .....	3
2.2 Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS).....	4
2.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM) .....	5
2.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) .....	5
2.5 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) .....	10
2.6 Elementaranalyse .....	10
2.7 Stickstoffphysisorption .....	11
2.8 Magnetisierungsmessungen .....	11
2.9 Partikelgrößenbestimmung mittels Scheibenzentrifugation .....	12
<b>3 Bismutbasierte Nanoröhren .....</b>	<b>13</b>
3.1 Stand der Forschung zu Anorganischen Nanoröhren .....	13
3.2 Struktur und Aufbau von Anorganischen Nanoröhren .....	14
3.3 Verwendung von Anorganischen Nanoröhren .....	15
3.4.1 Bismut – ein Halbmetall mit quasi-Schichtstruktur .....	17
3.4.2 Bekannte Methoden für die Synthese von Bi-Nanoröhren .....	19
3.4.3 Bismutmonoiodid (BiI) – ein unkonventioneller Festkörperprecursor.....	21
3.4.5 Ergebnisse und Diskussion zur Umsetzung von $\beta$ -BiI mit <i>n</i> -Butyllithium .....	31
3.4.6 Untersuchung der Zwischenprodukte der Reaktion von $\beta$ -BiI mit <i>n</i> -Butyllithium .....	40
3.4.7 Vorschlag eines Strukturmodells einer DWBiNT .....	43
3.5 Quantenchemische Rechnungen zu DWBiNTs .....	46
3.5.1 Methoden und Parameter .....	46
3.5.2 Ergebnisse der Referenzrechnungen am Bi-Festkörper .....	46
3.5.3 Ergebnisse der Betrachtungen zu Bi-Doppelschichten und doppelwandigen Bi-Nanoröhren .....	47
3.6 Untersuchungen zur Synthese von $\text{Bi}_2\text{Q}_3$ -Nanoröhren ( $Q = \text{O}, \text{S}$ ) aus DWBiNTs .....	52
3.6.1 Untersuchungen zur Synthese von Bismutoxid-Nanoröhren ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -NTs).....	52
3.6.2 Untersuchungen zur Synthese von Bismutsulfid-Nanoröhren ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ -NTs) .....	58
3.7 Zur Anwendung von $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Nanoröhren als potentieller Gassensor .....	60

---

3.7.1 Motivation.....	60
3.7.2 Experimentelles.....	61
3.7.3 Ergebnisse und Diskussion .....	64
3.8 Zusammenfassung und Ausblick .....	69
<b>4 Mikrowellenunterstützte Niedertemperatursynthese intermetallischer Phasen des Typs <math>\text{Bi}_n\text{M}</math> (<math>n = 1 - 4</math>, <math>M = \text{Ni}</math>, <math>\text{Rh}</math>).....</b>	<b>74</b>
4.1 Motivation.....	74
4.2 Stand der Forschung .....	77
4.3 Technische Ausrüstung und Voraussetzungen für mikrowellenunterstützte Synthesen.....	79
4.4 Templatfreie Synthese ausgewählter intermetallischer Phasen .....	82
4.4.1 Vorbetrachtungen zu den binären Systemen Bi/Ni und Bi/Rh .....	82
4.4.2 Experimentelles.....	87
4.4.3 Ergebnisse und Diskussion .....	88
4.5 Templatgestützte Synthese der intermetallischen Phase $\text{Bi}_3\text{Ni}$ .....	93
4.5.1 Vorbetrachtungen.....	93
4.5.2 Experimentelles.....	93
4.5.3 Ergebnisse und Diskussion .....	96
4.6 Modifizierung physikalischer Eigenschaften durch chemische Nanostrukturierung am Beispiel der intermetallischen Phase $\text{Bi}_3\text{Ni}$ .....	100
4.6.1 Vorbetrachtungen.....	100
4.6.2 Ergebnisse und Diskussion .....	100
4.7 Untersuchungen zur selektiven Semihydrierung von Acetylen.....	104
4.7.1 Motivation.....	104
4.7.2 Experimentelles.....	105
4.7.3 Ergebnisse und Diskussion .....	108
4.8 Zusammenfassung und Ausblick .....	113
<b>5 Literaturverzeichnis.....</b>	<b>116</b>
<b>6 Publikationen .....</b>	<b>127</b>

# 1 Einleitung

*„Der Fernerstehende, der nur die Fortschritte der empirischen Metalltechnik vor Augen hat, wird vielleicht nach dem Nutzen solcher Arbeit fragen. Wir treiben aber auch in der Wissenschaft eine Politik auf weite Sicht, und wir erstreben durch Grundlagenforschung eine umfassende Theorie, weil sie uns dem höchsten Ziel aller Wissenschaft näherbringt. Es besteht darin, Neues vorausszusagen. Für die Metallkunde wird sich dann die Möglichkeit zur planmäßigen Synthese metallischer Bau- und Werkstoffe mit vorgegebenen Eigenschaften eröffnen. Damit aber wird alle Grundlagenforschung letzten Endes zur Zweckforschung auf weite Sicht.“* Diese Worte, mit denen Zintl in seinem wissenschaftlichen Hauptvortrag auf der Reichsarbeitsstagung der Deutschen Chemiker in Bayreuth am 10. Juni 1938 seine Ansichten von Forschung zusammenfasste, spiegeln in Gänze das Konzept der vorliegenden Arbeit wider. Wissen ist ein öffentliches Gut und Grundlagenforschung dient in höchstem Maß der Zukunftssicherung, indem sie durch die Aufstellung, Nachprüfung und Diskussion der Prinzipien einer Wissenschaft den Grundstein für weitergehende, angewandte Forschung liefert. Aus heutiger Sicht hat sich die Grundlagenwissenschaft, im Zuge der „digitalen Revolution“ eines sich immer schneller entwickelnden Computer- und Technologiezeitalters zu einer stärker anwendungsorientierten Grundlagenforschung bzw. zu einer produktorientierteren Anwendungsforschung entwickelt, wenngleich nicht jede neue Entdeckung für Anwendungen relevant ist.

Eine der größten Herausforderungen für die Materialwissenschaft ist die ständig fortschreitende Miniaturisierung von Elektronikbausteinen mit der gleichzeitig geforderten Erhöhung der Dichte integrierter Schaltkreise für die Verwendung in technischen Geräten, wie beispielsweise Mobiltelefonen, Notebooks oder MP3-Playern. Diesbezüglich werden die aktuell zur Erzeugung von elektronischen Leiterstrukturen genutzten lithografischen Methoden mittelfristig unweigerlich an ihre technischen Grenzen stoßen. Um dem Wunsch bzw. der Vision von Quantencomputern oder Transistoren mit der Ausdehnung weniger Atome dennoch nachkommen zu können, widmen sich spezielle Teilgebiete der Nanophysik und Nanochemie intensiv der Erforschung, Bearbeitung und Produktion von Leiterstrukturen im Größenbereich von 1 bis 100 Nanometer. Die geringe Größe nanoskaliger Strukturen verbunden mit dem sehr großen Oberflächen-Volumen-Verhältnis, sowie die Möglichkeit der gezielten Beeinflussung deren Oberflächenchemie haben zur Folge, dass im Quantenbereich vertraute Zusammenhänge nicht mehr gelten müssen und sich neben neuartigen Gestaltungs- und Anwendungsmöglichkeiten vollkommen neue Eigenschaften bieten können. Grundlegend

werden, je nachdem in wie vielen Dimensionen homogene, nanoskalige Materialien kleiner als die definierte Grenze von 100 nm sind, folgende Formen unterschieden [1]:

- *Nanopartikel* (0D; kugelförmige, ellipsoide, würfelförmige, hohle, beschichtete Partikel): sind in *drei* Dimensionen  $< 100$  nm,
- *Nanostäbe/Nanodrähte* und *Nanoröhren* (1D): sind in *zwei* Dimensionen  $< 100$  nm,
- *Nanoplättchen* und *Nanoschichten* (2D): sind in *einer* Dimension  $< 100$  nm.

Mit der Frage- bzw. Problemstellung der Entwicklung innovativer Synthesemethoden für die nanoskalige, anorganische Festkörper- und Materialchemie, sowie der umfassenden Charakterisierung der neuartigen Materialien und deren Untersuchung hinsichtlich potentieller Anwendungen auf den Gebieten der Gassensorik und Katalyse, beschäftigt sich die vorliegende Arbeit, die wie folgt gegliedert ist.

In Kapitel 2 wird ein Überblick über die verwendeten Analysemethoden und Geräte für die Charakterisierung der Nanomaterialien gegeben.

Kapitel 3 beschreibt detailliert die Synthese doppelwandiger Bismut-Nanoröhren (engl. Double Walled Bismuth Nanotubes, DWBiNTs) bei Raumtemperatur, durch die Umsetzung von Bismutmonoiodid mit *n*-Butyllithium, sowie deren röntgenographische, chemische und elektronenmikroskopische Charakterisierung. Im Gegensatz zu bislang bekannten Synthesemethoden für Bi-Nanoröhren, welche auf molekularen Precursoren basierende *Bottom-Up*-Methoden sind, wird das neu entwickelte Konzept der heterogenen Niedertemperaturreduktion klassischer Festkörperverbindungen ausführlich vorgestellt. In Ergänzung wird die Transformation der DWBiNTs zu oxidischen Nanoröhren gezeigt, welche ihrerseits auf die potentielle Anwendung als Gassensor untersucht wurden.

Kapitel 4 der Arbeit widmet sich der zeit- und energieeffizienten mikrowellen-unterstützten Niedertemperatursynthese von Phasen der binären Systeme Bi/Ni und Bi/Rh, welche durch herkömmliche metallurgische Hochtemperaturschmelz- oder -sinterprozesse nur schwer oder gar nicht zugänglich sind. Besonderer Schwerpunkt dieses Kapitels liegt in der gezielten Synthese mikro- und nanostrukturierter Proben auf Basis dieses unkonventionellen Herstellungsverfahrens, sowie deren röntgenographische, chemische und elektronenmikroskopische Charakterisierung. An zwei Beispielen wird gezeigt, dass mit der Nanostrukturierung, also der Veränderung der Größe, Form und Oberflächenbeschaffenheit, völlig neue physikalische und katalytische Eigenschaften, verglichen mit dem Volumenmaterial, einhergehen können.

## 2 Analysenmethoden und Geräte

Im folgenden Kapitel werden kurz die verwendeten Analysenmethoden beschrieben, wobei der Fokus für die Charakterisierung der Nanomaterialien auf Röntgenbeugungs- und elektronenmikroskopischen Methoden liegt.

### 2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Die Röntgenpulverdiffraktometrie (engl. X-Ray Diffraction) ist eine zerstörungsfreie Methode zur Strukturanalyse von kristallinen Proben. Es erfolgt die Beugung von Röntgenstrahlen an den Netzebenen eines Kristalls, dessen Netzebenenabstände im Bereich der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung liegen. Die dabei auftretenden konstruktiven Interferenzen gestreuter Wellen an Netzebenen können durch die *Bragg*-Gleichung

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

beschrieben werden. Diese gibt den Zusammenhang zwischen Beugungswinkel  $\theta$ , Netzebenenabstand  $d$  eines Röntgenreflexes für ganze Zahlen  $n$  und der Wellenlänge  $\lambda$  der verwendeten Röntgenstrahlung wieder. Die mithilfe der *Bragg*-Gleichung ermittelten Netzebenenabstände sowie die gemessenen Reflexintensitäten sind dabei für das kristalline Material charakteristisch.

Die röntgenographische Charakterisierung erfolgte mit einem X'Pert Pro Powder Materials Research Diffractometer (Fa. *PANalytical B.V.*). Die Probenpräparation erfolgte durch das Aufbringen konzentrierter Pulversuspensionen auf Silicium-Probenträger. Hierfür wurden die Pulver im Vorfeld in wenig absolutem Ethanol mittels Ultraschallbad aufgeschlämmt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels resultierte ein geschlossener dünner Film (Durchmesser: ca. 1 cm). Auf diese Weise war sehr wenig Probenmaterial notwendig. Ein etwaiger Probenhöhenfehler wurde im Anschluss an die Messung mittels Software korrigiert [2]. Standardmäßig wurden die Pulverdiffraktogramme im Bereich von  $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$  aufgenommen. Hierzu wurden Silicium-Flachbettträger in Reflexionsstellung im Probendrehhalter (Reflection-Transmission Spinner PW3064/60) unter folgenden Parametern gemessen:



- Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung, 40 kV; 40 mA,  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ,
- Ge(111)-Monochromator, Inc. Beam 1xGe111 Cu/Co,
- PIXcel-Detektor, Schrittweite von  $\Delta(2\theta) = 0,026^\circ$  bei einer Messpunktdauer von 90 s,
- für die Phasenidentifikation wurde mit variabler Blende gearbeitet.

Luftinstabile Proben wurden im Handschuhkasten (Labmaster 130, Fa. *M. Braun Inertgas-Systeme GmbH*, Garching,  $c(\text{H}_2\text{O}) < 1 \text{ ppm}$ ;  $c(\text{O}_2) < 1 \text{ ppm}$ ) in Kapillaren gefüllt, abgeschmolzen und auf einem Stadi P Pulverdiffraktometer (Fa. *Stoe & Cie GmbH*) mit beweglichem PSD-Detektor in Debye-Scherrer-Geometrie mit folgenden Parametern gemessen:

- Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung, 40 kV; 30 mA,
- Ge-Monochromator, Linienfokus und
- Schrittweite  $\Delta(2\theta) = 0,2^\circ$  bei einer Messdauer von 15 – 20 s je Messpunkt.

Die Reflexlagenzuordnung erfolgte mithilfe der *WinXPow* Pulverdatenbank [3]. Für ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis der Diffraktogramme wurden Fünffachmessungen mit anschließender Addition im angegebenen  $2\theta$ -Bereich durchgeführt.

## 2.2 Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS)

Mittels SAXS (engl. Small-Angle X-Ray Scattering) wird die an einer Probe gestreute Röntgenstrahlung ( $\lambda = 0,1 - 0,2 \text{ nm}$ ) für kleine Beugungswinkel ( $0,1^\circ \leq 2\theta \leq 10^\circ$ ) detektiert. Aufgetragen wird typischerweise die Streuintensität  $I$  über den Streuvektor  $q$ , der sich aus dem Streuwinkel  $\theta$  und der Wellenlänge  $\lambda$  der verwendeten Röntgenstrahlung über folgende Beziehung ergibt:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \approx \frac{4\pi\theta}{\lambda} .$$

Die winkelabhängige Streuintensität enthält Informationen über Form und Größe nanoskaliger Strukturen, wobei typische Proben geordnete poröse Materialien (z. B. Oxide oder Kohlenstoffsubstrate) sind. Im Unterschied zur Röntgenpulverdiffraktometrie tritt die Beugung nicht an atomaren Netzebenen auf, sondern an den Netzebenen der geordneten Poren- oder Partikelstruktur.

SAXS-Messungen wurden mit einem Bruker AXS Nanostar mit folgenden Parametern durchgeführt:

- Cu- $K\alpha_1$ -Strahlung, und
- HiStar Flächendetektor im Transmissionsmodus.

## 2.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie erlaubt eine detaillierte Aussage über die Oberflächenbeschaffenheit einer Probe. Zusätzlich kann die elementare Zusammensetzung der Probe mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (engl. Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDX) ermittelt werden.

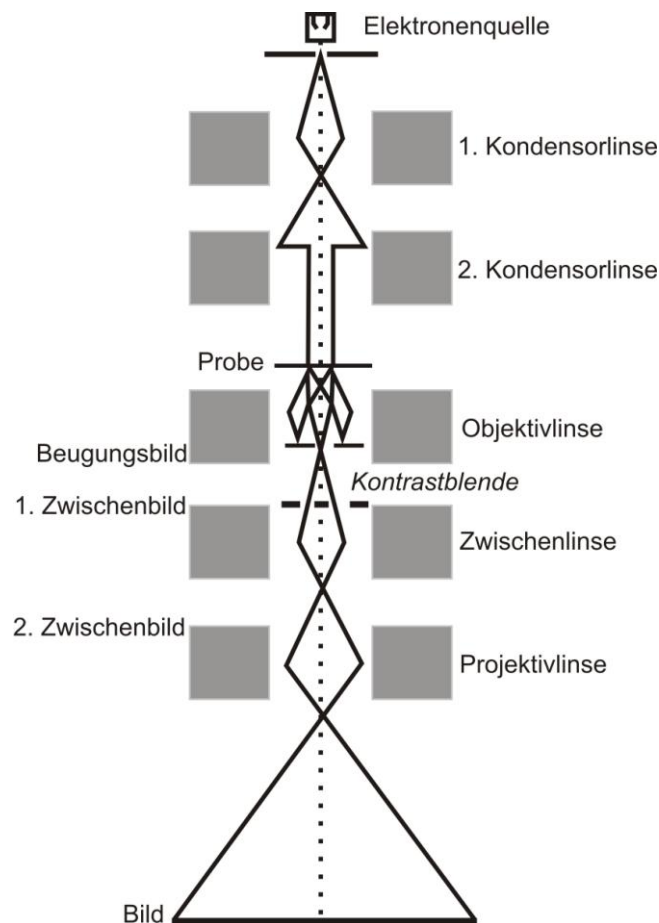
Für die vorliegende Arbeit wurden REM-Untersuchungen sowie EDX-Messungen standardmäßig an einem Rasterelektronenmikroskop DSM-982 Gemini (Fa. Zeiss) durchgeführt.

Für hochauflösende REM-Untersuchungen wurde ein ULTRA plus Mikroskop (Fa. Zeiss) mit Feldemissionskathode verwendet. Diese Messungen erfolgten in Kooperation mit dem Leibniz Institut für Polymerforschung Dresden. Die Probenpräparation erfolgte generell durch Aufbringen der Pulverprobe auf ein Kohleplättchen, welches sich auf einem Aluminiumprobenteller befand. Die Probenteller und Kohleplättchen wurden von der Firma *Plano* bezogen.

## 2.4 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie dient unter anderem der Aufklärung atomarer Strukturen anorganischer oder organischer Materialien. Prinzipiell ist der Abbildungsstrahlengang eines Transmissionselektronenmikroskops vergleichbar mit dem eines Lichtmikroskops. Anstelle von Glaslinsen des Lichtmikroskops werden magnetische Linsen, so genannte Polschuhlinsen, eingesetzt. In Abbildung 2.1 sind Aufbau und Strahlengang eines Transmissionselektronenmikroskops schematisch dargestellt. Aus der Elektronenquelle werden Elektronen durch thermische Emission oder durch Feldemission (Feldemissionskathode) emittiert. Das nachfolgende Kondensorsystem ermöglicht die Regelung der Beleuchtungsapertur sowie die Größe des bestrahlten Objektbereichs. Die von einem Objektpunkt in verschiedene Richtungen ausgehenden Elektronen werden durch die Objektivlinse in der Zwischenbildebene zu einem Bildpunkt vereinigt. Die Gesamtheit aller

von Objektpunkten erzeugten Bildpunkte ergibt das eigentliche Zwischenbild. Dieses wird durch die nachgeschalteten Linsen (Zwischenlinse, Projektivlinse) stark vergrößert auf dem Leuchtschirm abgebildet. Zusätzlich zur Abbildung des Objekts in der Bildebene erzeugt die Objektivlinse in der hinteren Brennebene das Beugungsbild. Hierzu werden alle von verschiedenen Objektpunkten in die gleiche Richtung ausgehenden Elektronen jeweils in einem Punkt vereinigt. Zur Abbildung eines Beugungsbildes muss die Zwischenlinse so verändert werden, dass anstelle der Bildebene die hintere Brennebene der Objektivlinse auf dem Leuchtschirm abgebildet wird (Beugungsmodus). Zur Aufnahme von Beugungsbildern muss die Kontrastblende aus dem Strahlengang herausgeführt werden.



**Abbildung 2.1:** Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops.

Bei der Wechselwirkung von Elektronen mit Materie muss grundlegend zwischen zwei Streuprozessen unterschieden werden:

- **elastische Streuung:**

Die Masse des Streuers (Atomkern, Molekül, Festkörper) ist erheblich größer als die des Elektrons. Es folgt, dass die kinetische Energie des Elektrons nach dem Stoß gleich groß ist wie vor dem Stoß.

- **unelastische Streuung:**

Durch Wechselwirkung mit dem einfallenden Elektron kann es zu einer Veränderung der inneren Struktur des Streuers (Atomkern, Molekül, Festkörper) kommen, wobei das Elektron einen deutlichen Energieverlust erfährt. Speziell bei Festkörpern entstehen solche Energieverluste durch Elektronenwellenwechselwirkungen, wie die Anregung von Gitterschwingungen (Phononenverluste), kollektive Schwingungen des Elektronengases (Plasmonenverluste) sowie durch Anregung eines Elektrons aus einem energetischen Band in ein höher gelegenes Band (Inter- und Intradbandübergänge).

Basierend auf den unterschiedlichen Wechselwirkungen der Elektronen mit dem Objekt können zwei Modi für die Abbildung im TEM verwendet werden (Abbildung 2.2):

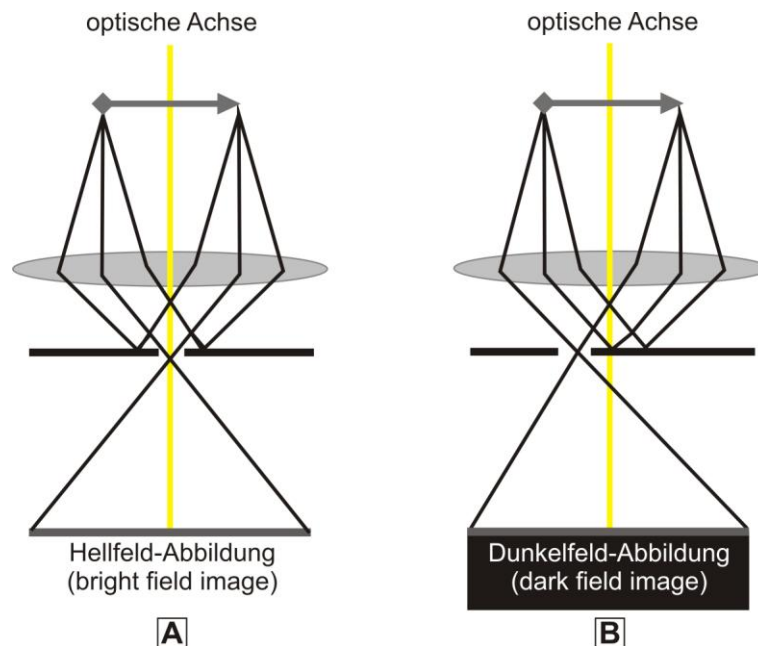
- **Hellfeld-Modus (engl. Bright Field, BF):**

Hierzu befindet sich in der hinteren Brennebene des Objektivs eine Öffnung, welche lediglich den direkten Strahl passieren lässt, sodass das Bild aus der Schwächung des direkten Strahls durch die Wechselwirkung mit der Probe resultiert. Besonderen Einfluss hat dabei die Probendicke. Da die Wechselwirkungen von Elektronen in Bereichen höherer Elektronendichte wesentlich stärker sind als mit leichten Atomen erscheinen sehr dicke Bereiche der Probe sowie kristalline Bereiche dunkel (so genannter Dunkelkontrast). Insofern die Probendicke einheitlich ist, erscheinen Bereiche in denen die schweren Atome konzentriert sind mit dunklerem Kontrast als solche mit leichten Atomen (so genannter Massekontrast).

- **Dunkelfeld-Modus (engl. Dark Field, DF):**

Im Dunkelfeld-Modus (DF) ist im Gegensatz zum Hellfeld-Modus (BF) der direkte Elektronenstrahl (Primärstrahl) durch eine entsprechende Apertur ausgeblendet. Somit können lediglich sehr stark gebeugte Strahlen die Objektivapertur passieren und zur Bildgebung beitragen, wobei diese den dunklen Bereichen im jeweiligen BF-Bild entsprechen. Diese stark

gebeugten Elektronen können in DF-Abbildungen wertvolle Informationen über Defektstrukturen, Stapelfehler oder Partikelverteilungen liefern.



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung der Strahlengänge innerhalb eines Transmissionselektronenmikroskops im [A] Hellfeld- und [B] Dunkelfeld-Modus.[4]

### Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (STEM)

Ein Raster-Transmissionselektronenmikroskop (engl. Scanning Transmission Electron Microscope) ist ein Elektronenmikroskop, welches im Abtastungsmodus betrieben wird. Im Gegensatz zu einem konventionellen Transmissionselektronenmikroskop wird der Elektronenstrahl durch ein System elektronenoptischer Linsen auf eine dünne Probe fokussiert und diese zeilenweise innerhalb eines bestimmten Bildfeldes abgetastet. Als Bildsignal werden üblicherweise die durch die Probe transmittierten Primärelektronen genutzt, wobei die Proben den gleichen Anforderungen genügen müssen wie in der konventionellen TEM. Für STEM-Untersuchungen sind drei Detektortypen üblich, die nach den unterschiedlichen Winkelbereichen der zu detektierenden Elektronen klassifiziert werden (Abbildung 2.3):

### ▪ **BF-Detektor:**

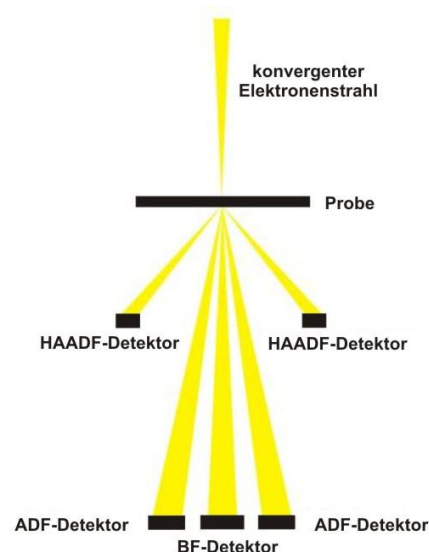
Der BF-Detektor (engl. Bright Field) liegt auf der optischen Achse des Mikroskops und erfasst die gegenüber der optischen Achse nicht oder lediglich in sehr kleine Winkel gestreuten Elektronen der Probe.

### ▪ **Annularer Dunkelfelddetektor:**

Der ADF-Detektor (engl. Annular Dark Field) ist als eine um die optische Achse angeordnete konzentrische Scheibe mit einem Loch aufzufassen, in dessen Zentrum der BF-Detektor angebracht ist. Der entstehende Kontrast, der aus den an kristallinen Bereichen gebeugten Elektronen resultiert, ist jedoch von inkohärenter *Rutherford*-Streustrahlung überlagert.

### ▪ **HAADF-Detektor:**

Der HAADF-Detektor (engl. High Angle Annular Dark Field) ist eine konzentrische gelochte Scheibe (Lochkranz), welche im Mikroskop auf der optischen Achse angeordnet ist. Im Gegensatz zum ADF-Detektor ist der HAADF-Detektor sowohl hinsichtlich Außendurchmesser als auch Durchmesser der Öffnung (Lochkranz) wesentlich größer. Durch diese bauliche Gegebenheit ist es möglich, mit dem HAADF-Detektor Elektronen zu registrieren, welche zu Bereichen sehr hoher Winkel gestreut werden, in denen ausschließlich inkohärente *Rutherford*-Streuung zur Bildgebung beiträgt. Das HAADF-Signal ermöglicht zudem die Unterscheidung von chemischen Elementen anhand der Signalintensität, da die Streuung in den entsprechenden Winkelbereichen annähernd mit dem Quadrat der Ordnungszahl ( $Z$ ) skaliert. Der hierbei auftretende Kontrast wird *Z-Kontrast* genannt [5].



**Abbildung 2.3:** Schematische Anordnung der unterschiedlichen Detektoren in einem TEM/STEM [4].

Für TEM-Untersuchungen wurde ein CM30ST Mikroskop (Fa. *FEI*, LaB<sub>6</sub>-Kathode, Betriebsspannung: 300 kV, 0,2 nm Punktauflösung) verwendet. STEM-Untersuchungen wurden an einem Tecnai F30 Mikroskop (Fa. *FEI*, Feldemissionskathode, Betriebsspannung: 300 kV) unter Verwendung eines HAADF-Detektors (Z-Kontrast) durchgeführt. Die Bestimmung der Verteilung und Konzentration chemischer Elemente (EDX bzw. EDXS) erfolgte am Tecnai F30 mit einem EDX-Detektor (Fa. *EDAX*). Alle Messungen erfolgten in Kooperation am Elektronenmikroskopiezentrum der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich (ETH Zürich).

Die Präparation erfolgte mithilfe der Tauchbeschichtung auf ein mit Kohlenstoff bedampftes Kupfernetz (Holey Carbon Coated 300 Mesh Cu, *SPI Supplies*). Dazu wurden die pulverförmigen Proben in wenig absolutem Ethanol mittels Ultraschallbad suspendiert und das Kupfernetz anschließend mit einer Pinzette vorsichtig in die Suspension getaucht. Die Partikel wurden durch Trocknung im dynamischen Vakuum auf dem TEM-Träger fixiert.

## 2.5 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die Dynamische Differenzkalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry) dient der qualitativen Untersuchung thermischer Eigenschaften von Substanzen beim Aufheizen bzw. Abkühlen. Es können sowohl endo- als auch exotherme Effekte, wie beispielsweise Phasenübergänge oder Aggregatzustandsänderungen, untersucht werden.

Die DSC-Messungen erfolgten mit einem Wärmestromkalorimeter Labsys TM ATD-DSC (Fa. *Setaram*) mit Typ-K-Messkopf (Ni-Cr/Ni-Al) im Temperaturbereich von 25 bis 800 °C und einer einheitlichen Temperaturänderungsrate von 10 K·min<sup>-1</sup>.

## 2.6 Elementaranalyse

Die Elementaranalytik erfolgte mit einem Varian VISTA, Echelle Spektrometer (CCD-Detektor, radialem Plasma im Wellenlängenbereich von 167 bis 785 nm) in Kooperation mit dem Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe Dresden.

Für eine quantitative Bestimmung der Probenzusammensetzungen müssen elementspezifische Analysemethoden kombiniert werden. Zur Bestimmung der leichten Elemente wie Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff oder Sauerstoff wurden die Proben unter oxidativen bzw. reduktiven Medien (Trärgasheißextraktion bzw. Verbrennungsanalytik) thermisch zersetzt, die Zusammensetzung der Gasphase detektiert und die einzelnen

Gasphasenspezies quantifiziert. Halogene wurden mittels Ionenchromatographie (IC) nach oxidativer Verbrennung bestimmt, wobei die Detektion mittels elektrochemischer Detektoren erfolgte. Der Anteil schwerer Elemente (z. B. Bi, Sb) wurde durch Verbrennung bzw. Atomisierung im induktiv-gekoppelten Plasma mit anschließender Atomemissionsspektroskopie (engl. Inductively-Coupled-Plasma – Optical-Emission-Spectrometry, ICP-OES) bestimmt.

## 2.7 Stickstoffphysisorption

Die N<sub>2</sub>-Physisorption ist eine volumetrische Messmethode zur Charakterisierung von porösen Materialien. Dabei wird die zuvor aktivierte Probe (Adsorbens) auf 77 K abgekühlt, definierte Mengen an Stickstoff zudosiert und nach dem Erreichen des Gleichgewichtszustandes der Druck im Probenraum bzw. das adsorbierte Volumen bestimmt. Die Abhängigkeit des adsorbierten Volumens vom Relativdruck bei einer definierten Messtemperatur wird als Physisorptionsisotherme bezeichnet.

Die Stickstoffphysisorptionsmessungen wurden mit dem Gerät Quadrasorb SI (Fa. *Quantachrome*) durchgeführt. Die Aktivierung der Proben erfolgte für 24 h bei 150 °C im Vakuum. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche wurde mithilfe der BET-Gleichung [6] durchgeführt und die Porengrößenverteilung mithilfe der BJH-Theorie [7] ermittelt.

## 2.8 Magnetisierungsmessungen

Die Magnetisierungsmessungen wurden in Kooperation mit dem Hochfeld-Magnetlabor des Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR) an folgenden Geräten durchgeführt:

- SQUID-Magnetometer (engl. Superconducting Quantum Interference Device) MPMS (Magnetic Properties Measurement System, Fa. *Quantum Design*), Temperatur: 1,8 – 300 K, Magnetfeld: 0 – 7 T und
- Vibrating Sample Magnetometer PPMS (Physical Properties Measurement System, Fa. *Quantum Design*), Temperatur: 1,8 – 50 K, Magnetfeld: 0 – 14 T.

Die Pulverproben wurden in einen ethanollöslichen Klebstoff „GE“ (Fa. *General Electrics*) eingebettet. Dieser ist unmagnetisch und bei Tieftemperaturen fest.



## 2.9 Partikelgrößenbestimmung mittels Scheibenzentrifugation

In Ergänzung zu den elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurde eine Bestimmung der Partikelgrößenverteilung mittels Scheibenzentrifugation durchgeführt. Diese dient der Bestimmung von Partikelgrößen im Bereich  $< 10 \text{ nm}$  bis ca.  $40 \text{ }\mu\text{m}$  und nutzt dabei das Prinzip der Sedimentation, welche durch die Zentripedalkraft verstärkt wird. Die Probe wird allgemein in Form einer Suspension in die Mitte einer transparenten, mit Flüssigkeit gefüllten, rotierenden Scheibe injiziert, wodurch die Partikel, entsprechend ihrer Größe, mit unterschiedlicher Geschwindigkeit durch die auf sie wirkende Zentrifugalkraft von der Mitte an den Rand der Scheibe transportiert werden. Dies bedeutet: umso kleiner die Partikel sind, desto langsamer werden sie nach außen transportiert. Die Sedimentation wird durch die Verwendung eines Dichtegradienten innerhalb der Scheibe begünstigt. Am äußeren Ende der Scheibe erfolgt durch kontinuierliche optische Absorptionsmessungen die Bestimmung der Partikelkonzentration im jeweiligen Größenbereich. Hieraus wird durch Anwendung der *Mie*-Theorie eine gewichtsbezogene Größenverteilung berechnet, welche aus der Angabe der Gewichtsprozent in Flächen- oder Anzahlverteilungen umgerechnet werden kann [8]. Die Software der Scheibenzentrifuge errechnet ferner die benötigte Rotationsgeschwindigkeit unter Berücksichtigung des Probenmaterials und des Korngrößenbereiches. Je nach Größenbereich dauern die Messungen wenige Minuten bis hin zu einer Stunde.

Die Messungen erfolgten in Kooperation mit dem Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe mittels einer Scheibenzentrifuge Modell DC24000 (Fa. *CPS Instruments*). Im Vorfeld der Messungen wurden zur Generierung des angesprochenen Dichtegradienten jeweils 1,5 ml einer Zuckerlösung mit unterschiedlichem Zuckergehalt injiziert, wobei darauf zu achten war, dass mit der größten Konzentration (24, 22, 20, 18, 16, 14, 12, 10 und 8 %) begonnen wurde. Es ergab sich daraus für den Gradienten eine durchschnittliche Dichte von  $1,045 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Nach Messung der Basislinie wurden zur Kalibrierung 0,1 ml eines PVC-Standards (PVC = Polyvinylchlorid) mit einer mittleren Partikelgröße von  $0,377 \text{ }\mu\text{m}$  injiziert und im Moment der Einspritzung die Messung gestartet. Als Lösungs- bzw. Suspensionsmittel diente entionisiertes Wasser. Nach erfolgter Kalibrierung wurden entsprechende Mengen der Nanopartikelproben (wenige Milligramm) in entionisiertem Wasser suspendiert und bei der Frequenz von  $6000 \text{ min}^{-1}$  gemessen.

### 3 Bismutbasierte Nanoröhren

#### 3.1 Stand der Forschung zu Anorganischen Nanoröhren

Seit der Entdeckung der Kohlenstoff-Nanoröhren (engl. Carbon Nanotubes, CNTs), durch *Iijima* im Jahr 1991 [9], besteht ein großes Interesse an diesen eindimensionalen nanostrukturierten Materialien aufgrund ihrer besonderen Morphologie geprägt durch innere und äußere Oberfläche. *Tenne* et al. berichteten bereits ein Jahr später von stabilen, halbleitenden, zylindrischen und polyedrischen WS<sub>2</sub>-Partikeln und eröffneten damit erstmalig, neben den prominenten Kohlenstoffverbindungen, den Zugang zu den Klassen der anorganischen fullerenartigen Nanopartikeln und anorganischen nicht kohlenstoffbasierenden Nanoröhren (engl. Inorganic Nanotubes, INTs) [10].

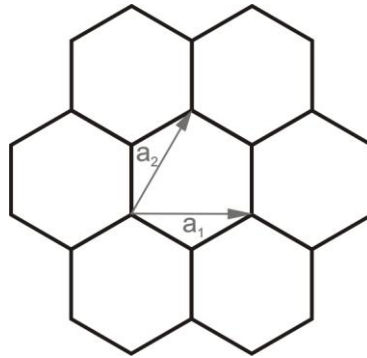
Wenngleich geometrische Ähnlichkeiten zu Kohlenstoff-Nanoröhren bestehen, gibt es doch wesentliche Unterschiede in deren Wachstumsmechanismen, dem strukturellen Aufbau, sowie deren chemischen und physikalischen Eigenschaften, welche attraktiv für potentielle Anwendungen innerhalb der Nanochemie, Nanophysik und Nanoelektronik sind [11, 12]. Besonders zu erwähnen sind die Arbeiten der Gruppen um *Nesper*, *Rao*, *Remškar*, *Tenne* und *Tremel*, welche beispielhaft die erfolgreiche Anwendung unterschiedlicher Synthesemethoden zur Herstellung vorzugsweise tubularer, nanostrukturierter, binärer anorganischer Verbindungen demonstrieren. Die entwickelten Synthesewege reichen dabei von der thermischen Zersetzung von Precursoren, Sulfidierungsprozessen und templatgestützten Sol-Gel-Prozessen über die solvothermale Behandlung schichtartiger Precursoren bis hin zur Abscheidung aus der Gasphase bzw. auf elektrochemischem Weg. Im Zuge dieser vielfältigen Synthesemöglichkeiten haben sich in den letzten 20 Jahren sechs große Klassen anorganischer Nanoröhren entwickelt:

- Nanoröhren der Übergangsmetallchalkogenide: z. B. MoS<sub>2</sub> [13], WS<sub>2</sub> [10], NbS<sub>2</sub> [14], CdQ (Q = S, Se) [15],
- oxidische Nanoröhren: z. B. TiO<sub>2</sub> [16], ZnO [17], VO<sub>x</sub> [18], V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [19], SiO<sub>2</sub> [20],
- Nanoröhren der Übergangsmetallhalogenide: z. B. NiCl<sub>2</sub> [21],
- Komposit- und Mischphasen-Nanoröhren: z. B. PbNb<sub>n</sub>S<sub>2n+1</sub> [22], Nb-WS<sub>2</sub> [23], Au-MoS<sub>2</sub> [24], WS<sub>2</sub>-CNTs [25],
- bor-/siliciumhaltige Nanoröhren: z. B. BN [26], BCN [27], Si [28] und
- Nanoröhren von Metallen: z. B. Au [29], Co [30], Ni [31], Te [32], Bi [33].

### 3.2 Struktur und Aufbau von Anorganischen Nanoröhren

Prinzipiell sollten alle Verbindungen mit graphitanalogen Schichtstrukturen Nanoröhren (bzw. fullerenartige) Strukturen bilden können. Die Kohlenstoff-Nanoröhren sind im Hinblick auf den Bildungsmechanismus am besten untersucht und liefern für den Großteil anderer, nicht auf Kohlenstoff basierender Verbindungen das Strukturmodell.

Bei den CNTs handelt es sich um aufgerollte, hexagonale Schichten von Graphit. Aufgrund dessen, dass das Aufrollen der Schicht in beliebiger Richtung erfolgen kann, werden mittels der Vielfachen  $n$  und  $m$  zweier Vektoren  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  (Basisvektoren des hexagonalen Kristallsystems) (Abbildung 3.1) der Schnittpunkt  $\vec{c}$  sowie dessen Länge angegeben.



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung des Schnittmusters zur Konstruktion einer Nanoröhre aus einer hexagonalen Schicht (z. B. Graphen) unter Zuhilfenahme der Vektoren  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$ .

Der Schnittpunkt

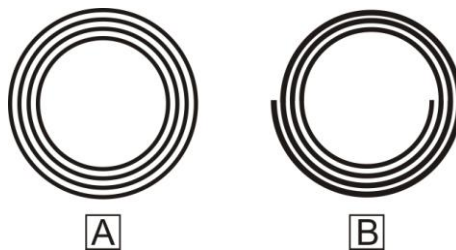
$$\vec{c} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$$

ist für jede Nanoröhre charakteristisch. Je nach Schnittmuster und anschließender gerader oder schräger Aufrollung der Schicht können unterschiedliche Röhrenspezies resultieren. Mithilfe des Indexpaares  $(n, m)$  werden drei Klassen von Röhren unterschieden, wobei  $Z$  jeweils die Länge der gerollten Schicht und damit den Radius der resultierenden Röhre bestimmt:

Für  $n = Z$  und  $m = 0$  werden Zickzack-Nanoröhren (engl. zigzag) erhalten, die achiral sind. Der Fall  $n = m = Z$  liefert Sessel-Nanoröhren (engl. armchair), welche ebenfalls achiral sind. Desweiteren sind zwischen zigzag und armchair alle Chiralitäten  $(n, m; \text{chiral})$  möglich. Je nach Reaktionsbedingungen können die Enden solcher Röhren geschlossen (engl. capped) oder geöffnet und das Innere leer oder teilweise gefüllt sein. Zudem können entweder

einzelne, voneinander isolierte Röhren oder Bündel mit einer kabelähnlichen Filamentstruktur vorliegen. Nanoröhren können je nach Entstehungsprozess einwandig (engl. Single Walled Nanotubes, SWNT), doppelwandig (engl. Double Walled Nanotubes, DWNTs) oder mehrwandig (engl. Multi Walled Nanotubes, MWNTs) sein.

Die MWNTs werden entsprechend ihres Aufbaus in zwei Klassen unterteilt (Abbildung 3.2): So existieren neben Röhren, die ähnlich einem „Zwiebelschalenmuster“ (Abbildung 3.2 A) aus mehreren, ineinander stehenden, konzentrischen Röhren aufgebaut sind, auch jene, die entsprechend dem sogenannten „Teppichmuster“ (Abbildung 3.2 B) strukturiert sind.



**Abbildung 3.2:** Schematische Darstellung der unterschiedlichen Möglichkeiten des Aufbaus einer mehrwandigen Nanoröhre (MWNT): [A] „Zwiebelschalenmodell“ – Die Röhre besteht aus mehreren ineinander stehenden, konzentrischen Einzelröhren; [B] „Teppichmodell“ – Die Röhre besteht aus einer Schicht, welche wie ein Teppich aufgerollt ist.

Aufgrund des röhrenartigen Aufbaus sowie in Abhängigkeit von der Chiralität können unterschiedliche Phänomene, beispielsweise in der Anisotropie der elektrischen Eigenschaften, resultieren. So können die Nanoröhren je nach Durchmesser und Helizität Isolatoren, Halbleiter oder auch metallische Leiter sein [34 – 36].

### 3.3 Verwendung von Anorganischen Nanoröhren

Mit den anorganischen Nanoröhren hat sich innerhalb der letzten 20 Jahre eine neue Materialklasse etabliert, die dem Wunsch nach molekularen Drähten, Nanoreaktoren, nanoskopischen Biosensoren und diversen Möglichkeiten der Trennung chemischer und biologischer Verbindungen durch nanoporöse Materialien nachkommt. Über dies besteht besonderes Interesse an neuen physikalischen Eigenschaften sowie potentiellen Anwendungen beispielsweise in der in ihren Dimensionen immer kleiner werdenden Elektrotechnik (Nanoelektronik) oder dem großen Feld der Katalyse [11, 12, 37, 38, 39].

Basierend auf wohl definierten eindimensionalen Nanostrukturen und deren Arrays haben sich in den letzten Jahrzehnten vollkommen neue Wissenschaftsfelder, z. B. die Fabrikation und das Arrangement von (1D)-Nanostrukturen (engl. Nanofabrication) [40 – 42], die Konstruktion von Nanobauteilen (engl. Nanodevices) [43 – 45], die Nanobiologie [46] und nicht zuletzt die Nanokatalyse [47] entwickelt.

Bedingt durch neuartige elektrische und mechanische Eigenschaften der anorganischen, nicht auf Kohlenstoff basierenden Nanoröhren sind bereits vielseitige Anwendungen möglich. Beispielsweise werden Nanoröhren von Molybdändisulfid und Wolframdisulfid aufgrund ihrer verbesserten tribologischen Eigenschaften gegenüber dem Festkörper als feste Schmiermittel verwendet [48]. Hinzu kommt, dass Nanoröhren der Verbindungen  $\text{MoS}_2$  und  $\text{MoS}_{2-x}\text{I}_y$  aufgrund einer hohen Nanoporosität verbunden mit einer hohen elektrochemischen katalytischen Aktivität ein verbessertes elektrochemisches Lade- und Entladeverhalten (mit vergleichsweise hohen Kapazitäten) zeigen, was für Speichermaterialien in Lithium-Ionenbatterien von Interesse ist [49, 50].

Aufgrund der hohen Porosität sind INTs ideale Kandidaten für die Anwendung als Gasspeichermedien [51] oder in der Katalyse [52]. Hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften zeigen beispielsweise Nickel-Nanoröhren drastisch erhöhte magnetische Eigenschaften gegenüber dem kompakten Festkörper [53]. Nanoröhren und Nanodrähte von  $\text{NbSe}_2$  besitzen bei Normaltemperatur metallisches Verhalten und weisen bei tiefen Temperaturen Supraleitung auf [54]. Titandioxid-Nanoröhren sind wegen besonderer optoelektronischer Eigenschaften für die Solarzellenforschung im Hinblick auf eine neue Generation von Sonnenkollektoren interessant [55, 56]. Für einwandige und doppelwandige Bismut-Nanoröhren ist neben der thermoelektrischen Anwendung aufgrund des bereits für den Festkörper außergewöhnlich starken *Hall*-Effekts ein potentieller Einsatz als Magnetfeldsensor denkbar [57 – 59].

### 3.4 Niedertemperatursynthese doppelwandiger Bi-Nanoröhren (DWBiNTs)

#### 3.4.1 Bismut – ein Halbmetall mit quasi-Schichtstruktur

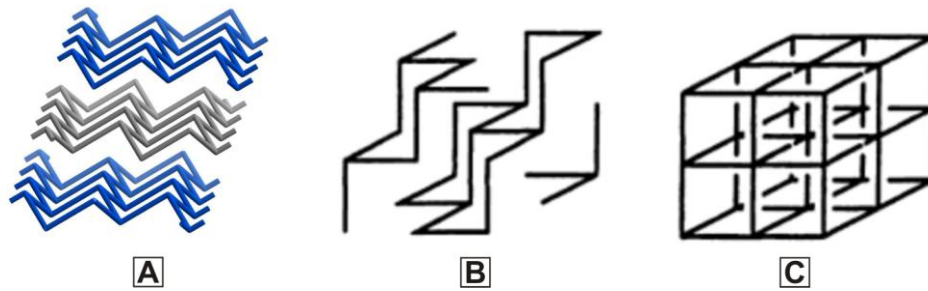
Bismut (Bi) gehört neben Stickstoff (N), Phosphor (P), Arsen (As) und Antimon (Sb) zu den Elementen der fünften Hauptgruppe (Tabelle 3.1), besitzt die Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$  und kommt bevorzugt in der Oxidationsstufe +3 vor. Es hat einen vergleichsweise niedrigen Schmelzpunkt von 544,4 K (vgl. Tabelle 3.1) und eine spezifische Wärmekapazität von  $0,122 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  [60]. Sowohl die thermische als auch die elektrische Leitfähigkeit sind im Vergleich zu Metallen gering. Zudem zeichnet es sich neben einer sehr anisotropen Fermifläche, einer niedrigen Ladungsträgerkonzentration und einer kleinen effektiven Elektronenmasse ( $< 0,003 \cdot m_0$ ,  $m_0$  = Masse des Elektrons) durch eine große mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen aus [61, 62]. Die Ursachen hierfür sind struktureller Natur.

**Tabelle 3.1:** Physikalische Eigenschaften ausgewählter Elemente der fünften Hauptgruppe [64, 65].

	P <sub>schwarz</sub>	$\alpha$ -As	Sb	Bi
Schmelzpunkt [K]	Umwandlung bei 823	sublimiert bei 889	903,89	544,4
Siedepunkt [K]	-	-	1908	1833
Dichte [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]	-	5,780	6,691	9,747
Kovalenzradius [Å]	1,06	1,19	1,38	1,46
Kristallsystem	orthorhombisch	rhomboedrisch		
Gitterkonstanten [Å]	$a = 3,377$ $c = 8,806$	$a = 3,759$ $c = 10,441$	$a = 4,301$ $c = 11,222$	$a = 4,542$ $c = 11,803$

Bismut kristallisiert bei Raumtemperatur und Normaldruck in seiner thermodynamisch stabilen Form in einer rhomboedrischen Kristallstruktur ( $R\bar{3}m$ , Nr. 166) [63], die eine gewellte Schichtstruktur darstellt und der Struktur des grauen Arsens gleicht (Abbildung 3.3 A, B). Diese Struktur kann als Stapelung von Schichten aneinandergereihter Sechsringe in Sesselkonformation beschrieben werden. Aufgrund dessen, dass der kürzeste Bi-Bi-Abstand zwischen den Schichten lediglich 15 % größer ist als der Abstand zweier

Bi-Atome innerhalb der Schicht, ist die Abweichung von der Struktur des  $\alpha$ -Poloniums ziemlich gering (Abbildung 3.3 C, Tabelle 3.2).



**Abbildung 3.3:** Vereinfachte Darstellung der rhomboedrischen Schichtstruktur von Bismut [A, B] und der kubischen Struktur von  $\alpha$ -Polonium [C] [65]. [A] Dieses und alle folgenden Bilder von Molekül- oder Kristallstrukturen wurden mit dem Programm Diamond [66] erstellt.

**Tabelle 3.2:** Bindungslängen und -winkel ausgewählter Elemente der fünften Hauptgruppe.  $\alpha(E-E-E)$  = Bindungswinkel;  $r_{\text{intra}}$  = Atomabstand innerhalb einer Schicht;  $r_{\text{inter}}$  = mittlerer Atomabstand zwischen den Schichten [65].

	P <sub>schwarz</sub>	$\alpha$ -As	Sb	Bi
$\alpha(E-E-E)$ [°]	100,2	96,6	95,6	95,9
$r_{\text{intra}}$ [Å]	2,231	2,517	2,908	3,071
$r_{\text{inter}}$ [Å]	3,324	3,119	3,354	3,528
$r_{\text{inter}}/r_{\text{intra}}$	1,490	1,239	1,153	1,149

Aufgrund dieser Angleichung der Atomabstände lässt sich bei Bismut eher von einer Metallstruktur bzw. quasi-Schichtstruktur sprechen. Ursache hierfür ist unter anderem der abnehmende Effekt der Mischung von  $s$ - und  $p$ -Orbitalen mit zunehmender Periode sowie das Vorhandensein diffuser  $6p$ -Orbitale, welche eine beidseitige Überlappung begünstigen [67]. Eine Erweiterung finden diese Ansätze unter Einbeziehung der zunehmenden relativistischen Effekte [65], d. h. zum einen die Kontraktion der  $s$ -Orbitale und zum anderen die Spin-Bahn-Kopplung der Elektronen. Die Kontraktion verstärkt die Lokalisierung der  $s$ -Elektronen am Kern, während die Spin-Bahn-Kopplung die Entartung der  $p$ -Orbitale aufhebt. Aus  $p_x$ ,  $p_y$  und  $p_z$  werden durch die Kopplung der Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  und der Spinquantenzahl  $s$  die neuen Orbitale  $p_{1/2}$  und  $p_{3/2}$  generiert und durch die neue Quantenzahl  $j$  charakterisiert. Das  $p_{1/2}$ -Orbital besitzt eine sphärische Form, die  $p_{3/2}$ -Orbitale ähneln Tori. Entscheidend ist die geringe energetische Aufspaltung, welche mit der Spin-Bahn-Kopplung einhergeht und

dazu führt, dass lediglich eines der drei Elektronen in den  $p$ -Orbitalen im energetisch niedrigeren, sphärischen  $p_{1/2}$ -Orbital anzutreffen ist. Die zwei verbleibenden Elektronen befinden sich in den  $p_{3/2}$ -Orbitalen.

Für Bismut resultieren demnach nahezu getrennte, energiearme  $s$ -Bänder und energiereiche  $p$ -Bänder. Diese  $p$ -Bänder mit sehr geringem  $s$ -Anteil dehnen sich im Festkörper in alle drei Raumrichtungen unendlich aus und sind quasi Ketten aus  $p_x$ -,  $p_y$ - und  $p_z$ -Orbitalen, in denen sich die Elektronen in Abhängigkeit vom Füllungsgrad bewegen können. Dass Bismut ein Halbmetall ist, erklärt sich durch die wenn auch geringe aber dennoch vorhandene Beimischung von  $s$ -Orbitalen und eine *Peierls*-ähnliche Verzerrung, bei der die Valenzelektronen eher in  $2z2e$ -Bindungen lokalisiert als gleichmäßig über die  $p$ -Orbital-Ketten im Festkörper verteilt sind [67]. Anhand dieser Überlegungen lässt sich der Übergang von einer *Van-der-Waals* geprägten Bindungssituation zwischen den Schichten hin zu einer metallischen Bindung nachvollziehen. Insgesamt ist jedoch erkennbar, wie kompliziert die elektronischen Eigenschaften von Bismut tatsächlich sind.

Von besonderer Bedeutung für die vorliegende Arbeit sind die strukturellen und elektronischen Eigenschaften von Bismut im Hinblick auf die Möglichkeit der Bildung von Nanoröhren.

### 3.4.2 Bekannte Methoden für die Synthese von Bi-Nanoröhren

Seit dem Jahr 2001 sind Bismut-Nanoröhren literaturbekannt. *Li et al.* [33] synthetisierten diese in einem Solvothermalprozess unter Verwendung von Bismutnitrat sowie wässriger Hydrazin-Lösung als Reduktionsmittel. In TEM-Untersuchungen fanden sich neben nanoskaligen Schichtpaketen teilweise röhrenartige Strukturen, welche einen einheitlichen Durchmesser von ca. 5 nm und Längen von 0,5 bis 5  $\mu\text{m}$  aufwiesen. Für die Röhrenbildung wurde damals ein zu den CNTs analoger Aufrollprozess postuliert, bei welchem sich –durch Reduktion von  $\text{Bi}^{3+}$ -Ionen unter Rekombination – *in situ* gebildete Bismut-Schichten zu Röhren rollen.

Basierend auf diesen Erkenntnissen folgten weitere Veröffentlichungen unterschiedlicher Arbeitsgruppen zur Synthese von Bismut-Nanoröhren unter Verwendung verschiedener Methoden, die im Folgenden aufgeführt sind:



- *Wang et al. 2003* [68]:

Reduktion von Bismuttrichlorid ( $\text{BiCl}_3$ ) in Gegenwart von CTAC (CTAC = Hexadecyltrimethylammoniumchlorid) als Templat unter annähernd hydrothermalen Bedingungen ( $\vartheta = 100\text{ °C}$ ). Das verwendete Templat bewirkt durch die Ausbildung von lamellaren Mizellen eine Stabilisierung der 2D-Anordnung von Bismutschichten, welche sich in einem Folgeschritt zu Nanoröhren rollen. Die synthetisierten Röhren zeigten Durchmesser von ca. 5 nm und Längen einiger hundert nm.

- *Liu et al. 2003* [69]:

Unter Verwendung von Bismutoxid ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) in Ethylenglykol (EG) wurden bei einer Temperatur von  $200\text{ °C}$  über einen Zeitraum von acht Stunden Bi-Nanoröhren mit Durchmessern von 3 – 6 nm und Längen bis zu 500 nm synthetisiert.

- *Yang et al. 2003* [70]:

Reduktion von  $\text{BiCl}_3$  zu elementarem Bismut in wässriger Lösung bei Raumtemperatur durch Zugabe von Zink und Salzsäure. Die Bi-Nanoröhren wiesen Durchmesser von 3 – 5 nm und Längen bis zu mehreren  $\mu\text{m}$  auf.

- *Yang et al. 2008* [71]:

Kontrollierte elektrochemische Abscheidung von Bismut innerhalb der Kanäle eines Templates aus anodisch oxidiertem Aluminiumoxid (AAO). Die resultierenden Bi-Nanoröhren zeigten Wandstärken zwischen 10 und 25 nm, Durchmesser von ca. 75 nm und Längen mehrerer hundert  $\mu\text{m}$ .

- *Tao et al. 2009* [72]:

Reduktion von  $\text{BiCl}_3$  zu elementarem Bismut in wässriger Lösung bei Raumtemperatur unter Verwendung von Eisenpulver. Die resultierenden Proben zeigten röhrenartige Partikel, welche miteinander entlang der Röhrenrichtung zu Bündeln agglomeriert waren.

Die aufgeführten Synthesemöglichkeiten zu Bi-Nanoröhren folgen ausschließlich dem so genannten *Bottom-Up*-Konzept, bei dem die gewünschten Zielstrukturen auf chemischem Weg durch Umsetzung kleinerer Vorläufereinheiten (Atomen, Molekülen) meist in Gegenwart geeigneter Template erhalten werden.

### 3.4.3 Bismutmonoiodid (BiI) – ein unkonventioneller Festkörperprecursor

Eine weitere Möglichkeit der Synthese von Bi-Nanostrukturen stellt neben den *Bottom-Up*-Methoden (vgl. Kapitel 3.4.2) das *Top-Down*-Verfahren dar, welches bislang jedoch ausschließlich auf physikalischen Methoden (z. B. Mahlen, Bestrahlung, Ätzprozesse) beruht. Aufgrund dessen, dass nach aktuellem Kenntnisstand noch keine chemische *Top-Down*-Methode entwickelt wurde, lag die Idee nahe, Nanostrukturen, welche bereits in einem auf klassischem Weg – z. B. über Kristallisation aus der Schmelze, chemischen Transport, Festkörperreaktion o. ä. – synthetisierten Festkörper durch differenzierte Bindungsverhältnisse vorgeprägt sind, herauszulösen und voneinander zu separieren.

Dieser Idee einer Umsetzung des Konzeptes der „chemischen Schere“ folgend, wurden Untersuchungen zur Synthese von Bismut-Nanoröhren durch reduktive Umsetzung anorganischer Festkörperstrukturen mit *n*-Butyllithium am Beispiel des niedervalenten Bismutmonoiodids ( $\text{BiI} = \text{Bi}_4\text{I}_4$ ) [73] vorgenommen. *N*-Butyllithium, welches vorrangig aus der organischen Synthese als starke Base oder Nukleophil bekannt ist, wurde ebenso bereits als Reduktionsmittel für die Nanopartikelsynthese verwendet [74, 75].

### Phasenbildung im System Bismut-Iod

Im Phasendiagramm (Abbildung 3.4) sind für das System Bismut-Iod fünf binäre Phasen bekannt [76]. Diese sind die Ergebnisse von Untersuchungen zu Verbindungen mit homonuklearen Verknüpfungen, beispielsweise Polykationen, Polyanionen oder Metall-Cluster, welche bevorzugt bei niederen Oxidationsstufen zu verzeichnen sind. Analysen der entsprechenden Zustandsdiagramme von Bismut mit seinen Trihalogeniden  $\text{BiX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) zeigten, dass diese im flüssigen Zustand bei hinreichend hohen Temperaturen unbegrenzt miteinander mischbar sind und sich im festen Zustand Subhalogenide mit der ungefähren Zusammensetzung  $\text{BiX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) bilden. Als erstes Subhalogenid wurde das „Monochlorid“  $\text{Bi}_{24}\text{Cl}_{28}$  ( $\text{BiCl}_{1,167}$ ) des Systems Bi- $\text{BiCl}_3$  von *Corbett* isoliert [77]. Diese Verbindung beinhaltet verschiedene Valenzstufen des Bismuts in Form des Clusterkations  $\text{Bi}_9^{5+}$  sowie der Anionen  $[\text{BiCl}_5]^{2-}$  und  $[\text{Bi}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ . Es stellte sich lange die Frage nach der Existenz eines  $\text{Bi}^+$ -Ions. Zwar waren Monohalogenide des Typs  $\text{BiX}_{(g)}$  bereits aus der Gasphase bekannt [78] und ebenso wusste man über die Existenz von  $\text{Bi}^+$ -Ionen in Salzschnmelzen, jedoch gab es mit dem komplexen Salz  $\text{Bi}_{10}[\text{HfCl}_6]_3 = (\text{Bi}_9^{5+})(\text{Bi}^+)[\text{HfCl}_6]_3$  lediglich eine Verbindung im festen Zustand, bei der isolierte  $\text{Bi}^+$ -Ionen nachgewiesen wurden [79]. *Schäfer* und *von Schnering* konnten zeigen, dass sich Metallhalogenide aus



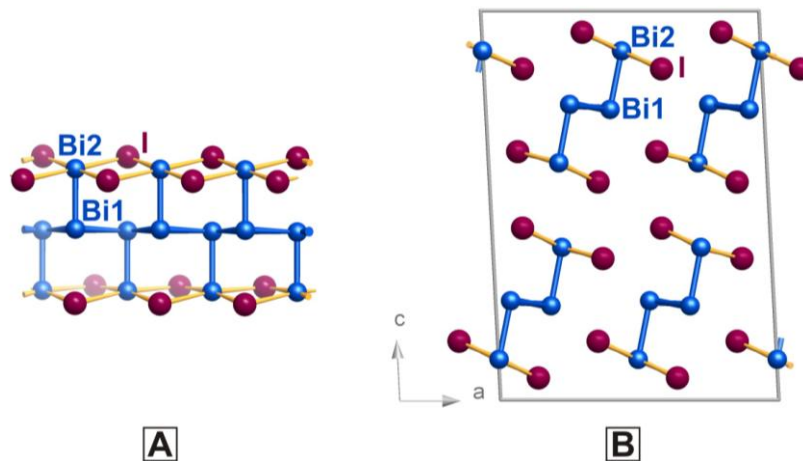
### Struktur von Bismutmonoiodid

Strukturell ist das niedervalente Subiodid umfangreicher zu beschreiben, als es die schlichte Summenformel mit der chemischen Zusammensetzung BiI zunächst vermuten lässt. Beide Modifikationen kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (Nr. 12) (Tabelle 3.3).

**Tabelle 3.3:** Ergebnisse der Strukturuntersuchungen an Einkristallen von  $\alpha$ -BiI und  $\beta$ -BiI [73].

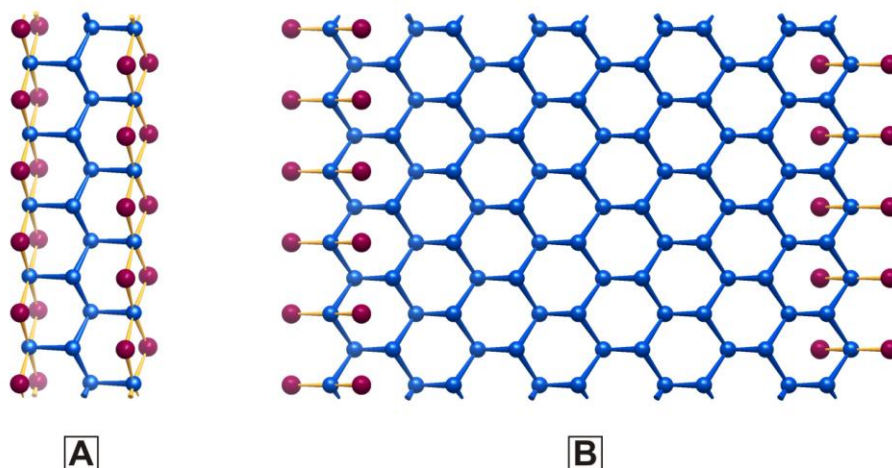
	$a$ [pm]	$b$ [pm]	$c$ [pm]	$\beta$ [°]	$d$ [g·cm <sup>-3</sup> ]
$\alpha$ -BiI	1424,5(3)	442,8(1)	1996,8(4)	92,96(2)	7,093
$\beta$ -BiI	1438,6(3)	443,0(1)	1049,3(3)	107,87(2)	7,009

Die Strukturen zeichnen sich durch komplexe, eindimensional unendliche  $^1_\infty[\text{Bi}_4\text{I}_4]$ -Ketten aus, welche sich längs der kurzen Translationsperiode [010] erstrecken und untereinander nur schwache Wechselwirkungen besitzen (Abbildung 3.5). Prinzipiell unterscheiden sich die Strukturen von  $\alpha$ -BiI und  $\beta$ -BiI im Motiv der kovalent gebundenen  $[\text{Bi}_4\text{I}_4]$ -Ketten nicht, lediglich die Packung dieser Baueinheiten im Kristall ist unterschiedlich. Beide Modifikationen sind gemischtvalente Verbindungen der Form  $[(\text{Bi}^0)_2(\text{Bi}^{\text{II}})_2(\text{I}^-)_4]$  und beinhalten zwei Spezies von Bi-Atomen. Einerseits das Bi(1)-Atom, welches in der Oxidationsstufe  $\pm 0$  vorliegt und mit kovalenten  $2z2e$ -Einfachbindungen an jeweils drei weitere Bismut-Atome gebunden ist, sowie das randständige Bi(2)-Atom, das jeweils an ein weiteres Bi-Atom gebunden sowie annähernd quadratisch-planar durch Iodatome koordiniert ist. Dieser Sachverhalt lässt sich bindungstheoretisch unter Einbeziehung von  $3z4e$ -Bindungen erklären. Die mittleren Atomabstände innerhalb eines Stranges betragen  $\text{Bi}-\text{Bi} = 304,5$  pm und  $\text{Bi}-\text{I} = 313,7$  pm. In den kovalent verknüpften Strängen sind alle Valenzelektronen in bindenden Zuständen oder freien Elektronenpaaren lokalisiert. Bismutmonoiodid ist mit einer molaren Suszeptibilität von  $\chi_M = -111 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  diamagnetisch [81].



**Abbildung 3.5:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von Bismutmonoiodid: [A] Blick auf einen einzelnen, eindimensional unendlichen  $[\text{Bi}_4\text{I}_4]$ -Strang; [B] Packung der  $[\text{Bi}_4\text{I}_4]$ -Stränge im Festkörper am Beispiel der  $\beta$ -Modifikation [73].

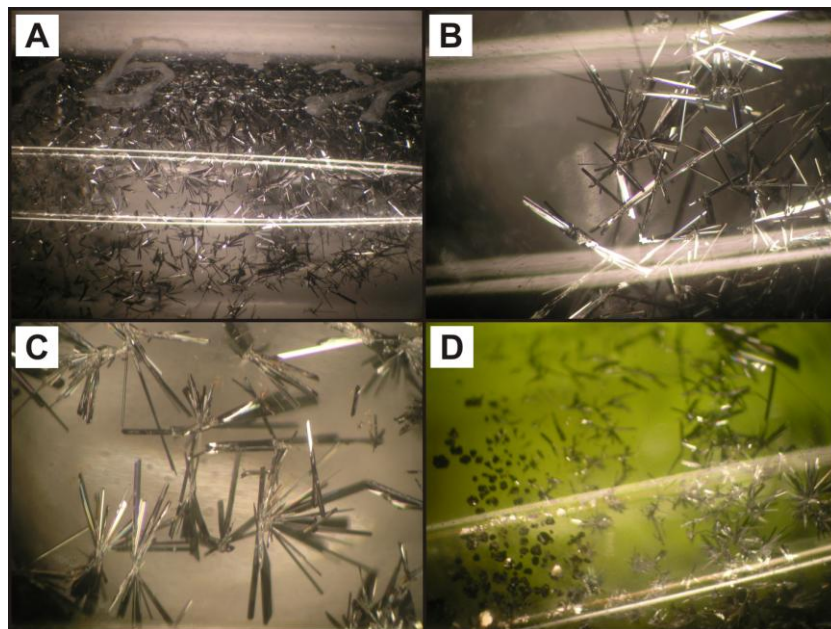
Zur Genese der Struktur von Bismutmonoiodid lässt sich modellhaft das bereits angesprochene Konzept der „chemischen Schere“ heranziehen. So ist vorstellbar, dass in einem ersten Schritt die schichtartige Struktur des elementaren Bismuts durch das Oxidationsmittel Iod partiell in Form schmaler Streifen aufgetrennt und diese Streifen in einem Folgeschritt an den Rändern koordinativ mit Iod abgesättigt werden. Dass diese resultierenden Streifen auch breiter sein können, zeigte *Popovkin* anhand der Bismutsubiodide  $\text{Bi}_{14}\text{I}_4$  [82] und  $\text{Bi}_{18}\text{I}_4$  [83] (Abbildung 3.6).



**Abbildung 3.6:** Charakteristische Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der Bismutsubiodide: [A] Bismutmonoiodid  $\text{Bi}_4\text{I}_4 \cong \text{BiI}$ ; [B]  $\text{Bi}_{18}\text{I}_4 \cong \text{Bi}_9\text{I}_2$  [83]. Bismutatome sind blau, Iodatome sind rot dargestellt.

### Synthese von BiI durch Chemische Transportreaktion (CTR)

Bismutmonoiodid (BiI) wurde zunächst über das für die Darstellung der entsprechenden Bromide erprobte Verfahren der Umsetzung von elementarem Bismut mit Quecksilber(II)-halogeniden hergestellt [84]. Dabei ließ sich die Verbindung synthetisieren, indem ein Gemisch bestehend aus Bi (99,999 %, *Chempur*, mit Wasserstoff bei 220 °C behandelt, um oxidische Verunreinigungen zu entfernen) und HgI<sub>2</sub> (99,999 %, *Sigma Aldrich*) im Verhältnis Bi:I = 3:1 umgesetzt wurde. Die Synthese wurde in einer evakuierten Quarzglasampulle ( $V = 17 \text{ cm}^3$ ) mit einer Einwaage von ca. 1 g Substanzgemisch im schräg gestellten Röhrenofen bei einem Temperaturgradienten von  $\vartheta_2 = 278 \text{ °C}$  nach  $\vartheta_1 = 167 \text{ °C}$  durchgeführt. Der Überschuss von Bismut sorgte für die Bindung des freiwerdenden Quecksilbers in Form eines flüssigen Bismut-Amalgams im unteren, heißeren Teil der Ampulle. Das Amalgam erstarrte bei Raumtemperatur, was die Isolierung des gewünschten Reaktionsproduktes zusätzlich erleichterte. Auf diese Weise resultierten bereits innerhalb von 24 Stunden im Bereich mittlerer Temperaturen gut ausgebildete Kristalle von BiI, welche an der Ampullenwand in Form verwachsener Büschel anhafteten (Abbildung 3.7). Die Kristalle waren metallisch glänzende, schwarze, flache Nadeln, die sich bei Berührung krümmten und längs der Nadelachse spalteten.

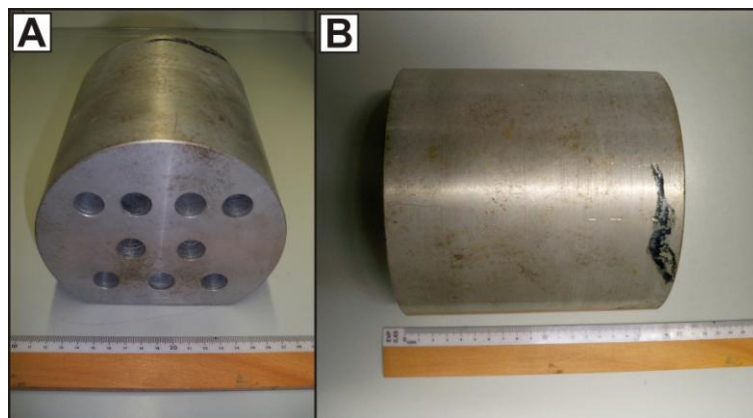


**Abbildung 3.7:** Lichtmikroskopische Abbildungen einer durch chemischen Transport synthetisierten BiI-Probe: [A – C] An der Ampullenwand anhaftende, miteinander zu Büscheln verwachsene, schwarze, flache Nadeln; [D] neben den nadelförmigen BiI-Kristallen finden sich im Auflicht glänzende, facettierte, schwarze Plättchen von BiI<sub>3</sub>. An sehr dünnen Stellen schimmern diese dunkelrot.

Nachteilig an dieser Synthesemethode waren die geringen Ausbeuten an phasenreinem BiI (auch von mehreren Ansätzen waren es nur wenige Milligramm), weshalb für die Synthese von röntgenographisch phasenreinen Proben im Multigramm-Maßstab alternativ die Darstellung über die Festkörperreaktion untersucht wurde.

### Synthese von BiI durch Festkörperreaktion aus Bi und BiI<sub>3</sub> im Aluminium-Block-Ofen

Für die Synthese von BiI-Proben im Multigramm-Maßstab wurde eine modifizierte Methode der Darstellung von *Predel* und *Rothacker* [81] verwendet. In Abwandlung des Syntheseprotokolls wurde ein Gemisch aus Bi (99,999 %, *Chempur*, mit Wasserstoff bei 220 °C behandelt, um oxidische Verunreinigungen zu entfernen) und BiI<sub>3</sub> (99 %, *Riedel-de Haën*) mit einem BiI<sub>3</sub>-Überschuss (30 At.-% Bi) in einer Quarzglasampulle ( $V = 17 \text{ cm}^3$ ) zur Schmelze erhitzt, homogenisiert und im Anschluss auf Zimmertemperatur abgeschreckt. Es schloss sich eine mehrwöchige Temperung im Aluminium-Block-Ofen (Abbildung 3.8) bei  $\vartheta = 285 \text{ °C}$  an.



**Abbildung 3.8:** Für die Synthese von Bismutmonoiodid (BiI) verwendeter Al-Block mit neun Bohrungen für Ampullen (max. Durchmesser 16 mm).

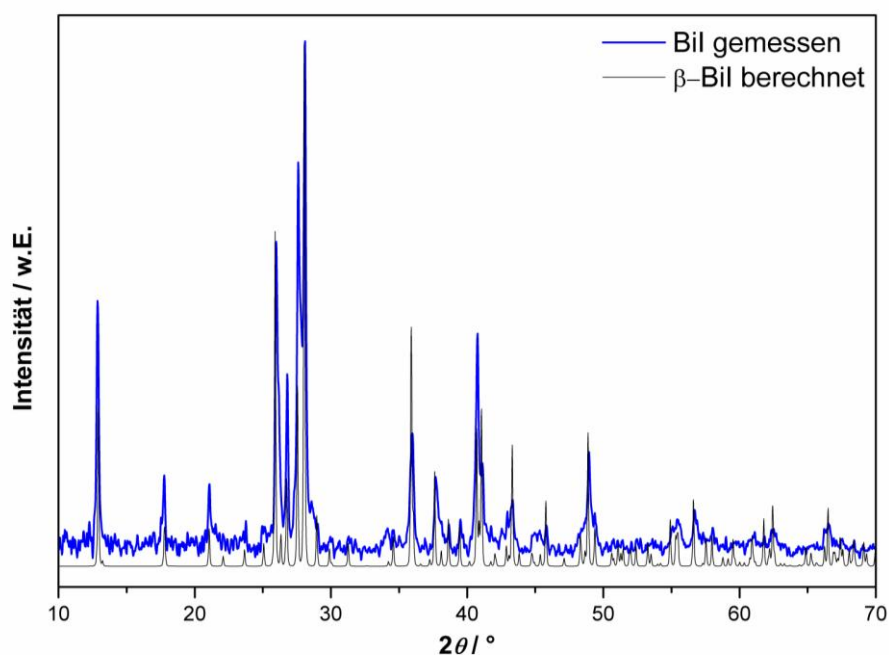
Anhand von Pulverdiffraktogrammen konnte röntgenographisch das Vorliegen eines  $\beta$ -BiI/BiI<sub>3</sub>-Phasengemisches belegt werden. Aus diesem Gemisch wurde BiI<sub>3</sub> in einem Folgeschritt durch Sublimation unterhalb der peritektischen Zersetzungstemperatur der  $\beta$ -Phase ( $\vartheta = 312 \text{ °C}$ ) abgetrennt.

Im Hinblick auf alle folgenden Untersuchungen erschien auch diese Methode der Darstellung als wenig praktikabel, weshalb alternativ eine Umsetzung aus den Elementen untersucht wurde.



### Synthese von BiI via Festkörperreaktion aus Bi und I<sub>2</sub> im Aluminium-Block-Ofen

Für die Synthese wurde typischerweise eine Mischung gleicher Stoffmengen von Bi (99,999 %, *Chempur*, mit Wasserstoff bei 220 °C behandelt, um oxidische Verunreinigungen zu entfernen) und Iod (99,9 %, *Grüssing*, zweifach über BaO sublimiert) beginnend in der Kugelmühle miteinander vermahlen und homogenisiert. Anschließend wurde das Gemisch (Gesamtmasse ca. 1 g) im Handschuhkasten (Labmaster 130, Fa. *M. Braun Inertgas-Systeme GmbH*, Garching,  $c(\text{H}_2\text{O}) < 1 \text{ ppm}$ ;  $c(\text{O}_2) < 1 \text{ ppm}$ ) zu Tabletten gepresst (Pressgewicht: ca. 3 t, Stempelfläche:  $0,25 \text{ cm}^2$ , Pressdauer: ca. 1 min). Die metallisch glänzenden Tabletten wurden in evakuierten Quarzglasampullen ( $V = 17 \text{ cm}^3$ ) zwei Wochen bei  $\vartheta = 240 \text{ °C}$  getempert. Anschließend wurden die Ampullen unter Intergasatmosphäre geöffnet, die Reaktionsmischung im Mörser nochmals durch Mahlen homogenisiert und erneut zu Tabletten gepresst. Es folgte eine zweite Temperung in evakuierten Quarzglasampullen ( $V = 17 \text{ cm}^3$ ) für eine Woche bei  $\vartheta = 285 \text{ °C}$ . Um chemische Transportreaktionen zu vermeiden, erfolgte die Temperung gradientenfrei im Aluminium-Block. Nach insgesamt dreiwöchiger Temperung resultierten Proben in Form dunkelgrauer, poröser Tabletten. In der Analyse der Pulver-diffraktogramme können alle Reflexe der bei Raumtemperatur metastabilen  $\beta$ -Modifikation von BiI zugeordnet werden, was die röntgenographische Reinheit der Produkte belegt (Abbildung 3.9).



**Abbildung 3.9:** Röntgenpulverdiffraktogramm einer repräsentativen Probe von  $\beta$ -BiI nach dreiwöchiger Temperung einer 1:1-Mischung der reinen Elemente im Al-Block.



EDX-Untersuchungen sowie chemische Elementanalytik (ICP-OES) bestätigen die Zusammensetzung von  $\text{Bi:I} = 1:1$ . Das, auf diese Weise unter optimierten Parametern synthetisierte und charakterisierte Bismutmonoiodid ( $\beta\text{-BiI}$ ), bildete die Grundlage für alle weiteren Untersuchungen innerhalb der vorliegenden Arbeit, wobei es bis zum Zeitpunkt seiner jeweiligen Verwendung unter Luft- und Lichtausschluss (Behältnisse mit Al-Folie umwickelt) im Handschuhkasten gelagert wurde.

### Synthese von Verbindungen des Typs $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{I}$

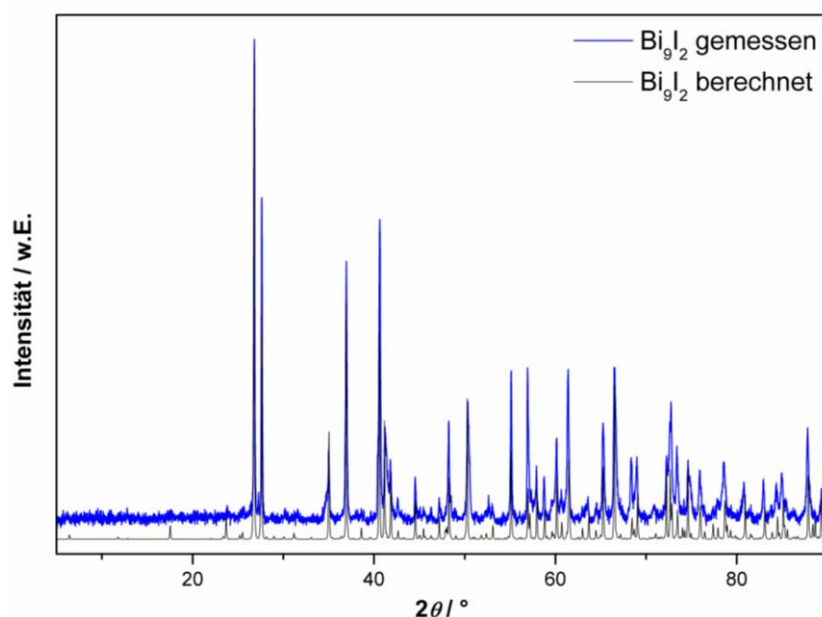
Basierend auf der oben vorgestellten, erfolgreichen Umsetzung der reinen Elemente zu  $\beta\text{-BiI}$  wurden Untersuchungen zu einer möglichen Dotierung des Bismutmonoiodids mit Antimon (Sb) zu Verbindungen des Typs  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{I}$  ( $0,03 \leq x \leq 0,5$ ) durchgeführt. Interessant waren hierbei zu erwartende Veränderungen in der elektronischen Struktur der zugrunde liegenden binären Legierungen des Typs  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  in Form von nanostrukturiertem Material. So zeigte *Dresselhaus* anhand von Rechnungen zum elektronischen Transportverhalten von  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ -Nanobändern ( $0 \leq x \leq 0,3$ ) bei 77 K herausragende thermoelektrische Eigenschaften gegenüber dem Volumenmaterial [85]. Um die Grenzen einer möglichen Mischkristallbildung abschätzen zu können, wurden Substitutionsreihen mit unterschiedlichen Einwaagen für Antimon angefertigt (Tabelle 3.4).

**Tabelle 3.4:** Einwaagen zur Untersuchung der Phasenbildung von Verbindungen des Typs  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{I}$  ( $0,03 \leq x \leq 0,5$ ) bzw.  $\text{Bi}_9\text{I}_2$  sowie deren röntgenographische Ergebnisse.

Zielverbindung	$x$	röntgenographisches Ergebnis
$\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{I}$	0,03	$\text{BiI}$ , $\text{BiI}_3$
	0,05	$\text{Bi}_9\text{I}_2$
	0,10	$\text{Bi}_9\text{I}_2$
	0,15	$\text{Bi}_9\text{I}_2$ , $\text{BiI}_3$
	0,20	$\text{Bi}_9\text{I}_2$ , $\text{BiI}_3$
	0,25	$\text{BiI}_3/\text{SbI}_3$
	0,30	$\text{BiI}_3/\text{SbI}_3$ und Sb
	0,40	$\text{BiI}_3/\text{SbI}_3$ und Sb
	0,50	$\text{BiI}_3/\text{SbI}_3$ und Sb
$\text{Bi}_9\text{I}_2$	-	$\text{Bi}_9\text{I}_2$

Die Herstellung der mit Antimon dotierten BiI-Proben folgte analog dem für  $\beta$ -BiI beschriebenen Synthese- und Temperprotokoll. Für die Substitutionen wurde reines Antimon (99,99 %, *Schuchardt*) verwendet. Es resultierten in allen Fällen optisch homogene, jedoch kompakte Tabletten. Die Ergebnisse der röntgenographischen Charakterisierung zeigen, dass die Phasenbildung von BiI bereits erheblich gestört scheint, wenn lediglich 5 At.-% Bismut durch Antimon substituiert werden (Tabelle 3.4). Die Proben mit höheren Antimonanteilen (15 – 50 At.-% Sb) liefern vorrangig Phasengemische aus  $\text{BiI}_3$ ,  $\text{SbI}_3$  und Sb.

Erfreulicherweise, wenn auch unverhofft, resultierten für einen Anteil von 5 und 10 At.-% Antimon Proben, welche röntgenographisch dem Subiodid  $\text{Bi}_{18}\text{I}_4 = \text{Bi}_9\text{I}_2$  [83] zugeordnet werden können. Dieses ist über die Schmelze nur sehr schwer zugänglich. Untersuchungen mittels EDX bestätigen die Zusammensetzung von Bi:Sb:I = 0,95:0,05:1. Somit liegt die Vermutung nahe, dass Antimon möglicherweise die Phasenbildung von  $\text{Bi}_9\text{I}_2$  unter den angegebenen Synthesebedingungen katalysiert. Um diese Beobachtung klären zu können, wurde versucht, das bismutreiche Subiodid gezielt ohne Zugabe von Antimon herzustellen (Tabelle 3.4). Es resultiert eine Probe, welche anhand des Pulverdiffraktogramms als röntgenographisch phasenreines  $\text{Bi}_{18}\text{I}_4 \triangleq \text{Bi}_9\text{I}_2$  [83] identifiziert werden kann (Abbildung 3.10). Folglich konnte gezeigt werden, dass unter Verwendung der gleichen Reaktionsparameter die Synthese auch ohne den Einsatz von Antimon erfolgreich verläuft. EDX-Untersuchungen sowie chemische Elementanalytik (ICP-OES) bestätigten die Zusammensetzung Bi:I = 4,5:1.



**Abbildung 3.10:** Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{Bi}_9\text{I}_2$  [83] aus der gezielten Umsetzung der Elemente Bismut und Iod.

### 3.4.4 Synthese von Bi-Nanoröhren durch Umsetzung von $\beta$ -BiI mit *n*-Butyllithium

Das aus den Elementen im Al-Block-Ofen synthetisierte  $\beta$ -BiI wurde im Sinne einer heterogenen fest-flüssig Reaktion umgesetzt. Alle Arbeiten fanden dabei unter Argon-schutzgasatmosphäre statt. Flüssige Chemikalien wurden mittels Spritze und Kanüle überführt. Verwendete Glasgeräte wurden vor Beginn der Arbeiten mit Septen verschlossen, unter dynamischem Feinvakuum ( $p \approx 10^{-3}$  mbar) ausgeheizt und mit Argon gefüllt. Die tatsächliche Konzentration der *n*-Butyllithiumlösung (*n*-BuLi; 2,5 M in THF, *Acros*) wurde jeweils im Vorfeld der Experimente durch Umsetzung mit 4-Biphenylmethanol (Farbindikator) bestimmt [86]. Hexan (p.a., *Fisher Scientific*) wurde über Calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2$ , > 99 %, *Grüssing*) vorgetrocknet, im Anschluss über Natriumhydrid-Dispersion (NaH, 55 – 65 %, *Fluka*) destilliert und in dunklen 1-l-Enghalsflaschen über aktiviertem Molekularsieb (4 Å) gelagert. Ethanol (99 %, *AHK Berkel*) wurde über Natrium (99 %, *Riedel-de Haën*) getrocknet, destilliert und ebenfalls in dunklen 1-l-Enghalsflaschen über aktiviertem Molekularsieb (3 Å) gelagert.

Unter optimierten Parametern wurde  $\beta$ -BiI (0,5 g; 1,5 mmol) in einem 100-ml-Zweihalskolben vorgelegt und in 40 ml *n*-Hexan suspendiert. Mittels einer Spritze wurde *n*-Butyllithiumlösung (9,0 mmol) relativ schnell manuell zugegeben. Das Reaktionsgefäß wurde im Anschluss mit Parafilm luftdicht verschlossen und die heterogene Mischung über einen Zeitraum von einer Woche kontinuierlich bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit war zu beobachten, dass das anfänglich überwiegend an der Glaswand des Kolbens haftende, feste schwarze Pulver mehr und mehr eine feine schwarze Suspension mit der Hexan/THF/*n*-BuLi-Mischung bildete. Die Reaktion wurde nach Ablauf der sieben Tage durch Zugabe von 20 ml absolutem Ethanol beendet. Dabei fand die Aufarbeitung in drei Schritten statt: Zuerst wurde lediglich das halbe Volumen an Ethanol (10 ml) zugegeben und die Mischung ca. 20 min unter einem milden Argonstrom stark gerührt. Nach anfangs heftiger Gasentwicklung (protische Aufarbeitung des *n*-BuLi Überschusses) bildete sich rasch ein feiner schwarzer, voluminöser Niederschlag, welcher sich nach Zugabe der restlichen Menge Ethanol gut am Boden des Kolbens absetzte. Der Feststoff sowie ein Großteil der flüssigen Phase wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff mittels Spritze in bereits ausgeheizte, mit Argon gefüllte und mit einem Septum verschlossene Zentrifugengläser ( $V = 25$  ml, *Schott*) überführt. Durch mehrfaches Zentrifugieren ( $2500 \text{ min}^{-1}$ , 5 min) und wiederholtes Aufschlemmen in absolutem Ethanol wurde das Präzipitat gewaschen, bis die Waschlösung pH-neutral war. Die Kontrolle des pH-Wertes erfolgte mittels Unitestpapier. Der pH-neutrale Feststoff wurde in einem finalen Aufarbeitungsschritt in verdünnter

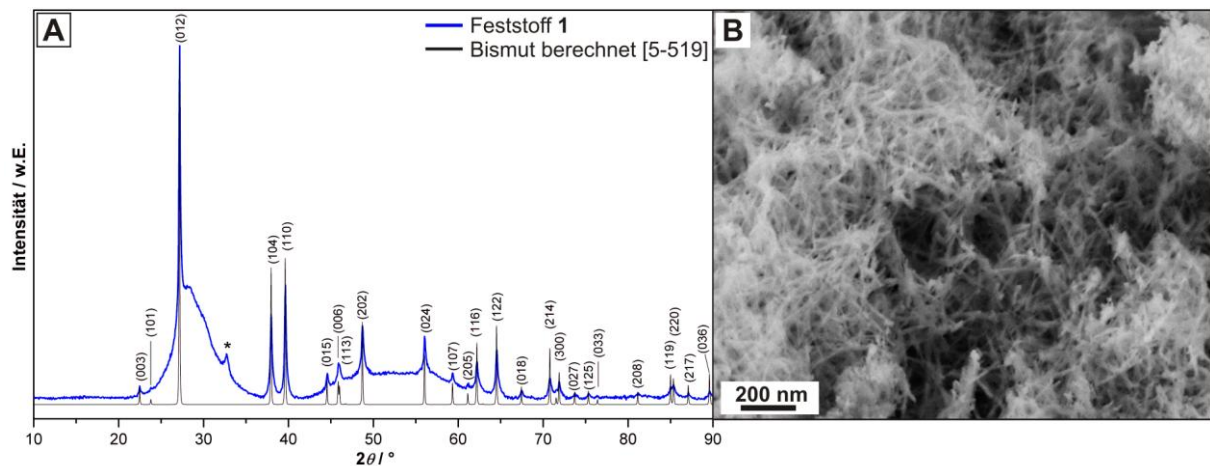
Salzsäure (HCl, BASF, pH  $\approx$  4) suspendiert, ca. 15 min gerührt und wiederholt zweimal mit absolutem Ethanol gewaschen sowie zentrifugiert (2500 min<sup>-1</sup>, 15 min). Diese Prozedur sollte mögliche Oxidationsprozesse verhindern. Anschließend erfolgte die Trocknung des Feststoffes über Nacht unter dynamischem Vakuum. Man erhielt ein feines schwarzes Pulver (**1**), welches im Handschuhkasten gelagert wurde. Die mittlere Ausbeute, bezogen auf die Stoffmenge an eingesetztem Bismut, betrug 40 %.

Zur Bilanzierung der Reaktion wurden die Reaktionslösung sowie die gesammelten Waschlösungen miteinander vereinigt und am Rotationsverdampfer eingedunstet. Der resultierende hellgelbe Feststoff (**2**) wurde über Nacht unter dynamischem Vakuum getrocknet.

### 3.4.5 Ergebnisse und Diskussion zur Umsetzung von $\beta$ -BiI mit *n*-Butyllithium

#### Feststoff 1 (feines schwarzes Pulver)

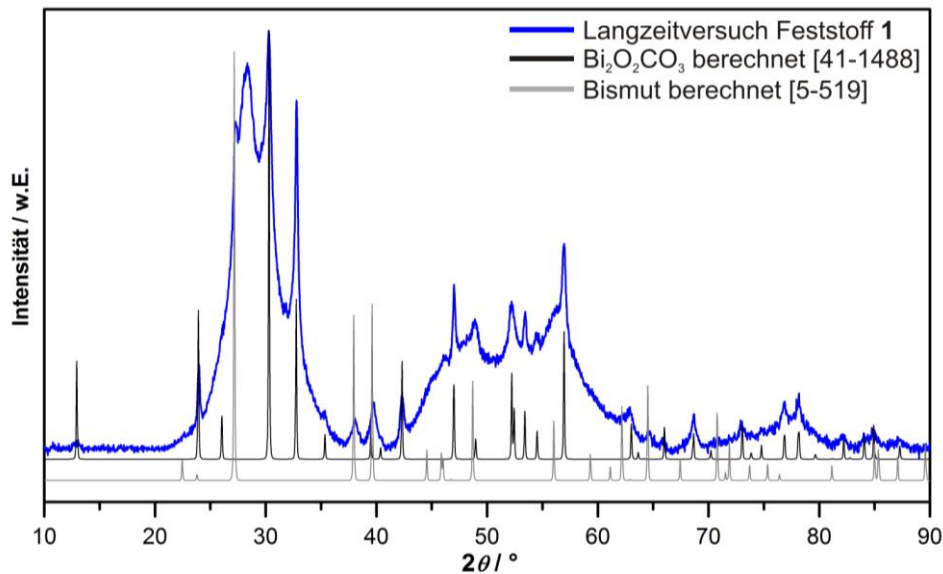
Abbildung 3.11 A zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm von **1** nach der erfolgten Umsetzung von  $\beta$ -BiI mit *n*-BuLi (Synthese s. Kapitel 3.4.4). Das Reflexmuster kann bis auf eine Ausnahme (mit \* gekennzeichnet) kristallinem Bismut in der Standardmodifikation [63] zugeordnet werden. Auffällig ist das hohe Untergrundsignal in den Bereichen  $20^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$  und  $42^\circ \leq 2\theta \leq 65^\circ$ , was auf das Vorhandensein von amorphen Anteilen innerhalb der Probe hindeutet. Elektronenmikroskopische Untersuchungen mittels hochauflösender Rasterelektronen-mikroskopie unterstreichen diese Vermutung (Abbildung 3.11 B). Im Unterschied zum eingesetzten Ausgangsstoff  $\beta$ -BiI (makroskopischer Nadelfilz) lässt sich eine ungeordnete Anhäufung von Fasern erkennen, welche bei genauerer Betrachtung aus homogen strukturierten, stark agglomerierten, anisotropen Partikeln besteht. Diese weisen einheitliche Durchmesser von kleiner 10 nm auf und lassen Längen von mehreren hundert Nanometer erkennen. Zwischen diesen „willkürlich liegenden“ Partikeln herrscht keinerlei Fernordnung, was die Erklärung für das im Beugungsexperiment zu beobachtende hohe Untergrundsignal ist.



**Abbildung 3.11:** [A] Röntgenpulverdiffraktogramm und [B] REM-Abbildung des schwarzen Feststoffes **1** aus der Umsetzung von  $\beta$ -BiI mit *n*-Butyllithium. Die Reflexe in [A] können bis auf eine Ausnahme (mit \* gekennzeichnet) elementarem Bismut (PDF [5-519]) zugeordnet werden.

Aufgrund dessen, dass in Abbildung 3.11 A ein mit \* gekennzeichnete Reflex zu erkennen ist, welcher auf eine oxidische Nebenphase hindeutet, wurden die Proben hinsichtlich ihrer Oxidationsempfindlichkeit untersucht. Hierfür wurde ein Langzeitversuch unternommen, indem eine geringe Menge einer frisch synthetisierten Probe von **1** außerhalb des Handschuhkastens an Luftatmosphäre gelagert wurde. Nach vier Monaten ließ sich eine Farbänderung von einem anfangs intensiven Schwarz zu einem sehr hellen Grau verzeichnen. Röntgenographisch kann der subjektive Eindruck einer fortschreitenden Alterung bestätigt werden, was in Abbildung 3.12 verdeutlicht ist. Die Reflexe können eindeutig einem Phasengemisch aus elementarem Bismut und Bismutoxidcarbonat ( $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , PDF [41-1488], engl. Bismuth Subcarbonate, BSC) zugeordnet werden. Bismutoxidcarbonat besitzt strukturelle Verwandtschaft zu  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  und kann durch Alterung von Bismut an  $\text{CO}_2$ -haltiger Luft gebildet werden [87, 88]. Die nanostrukturierten Bismutmaterialien scheinen demnach in erhöhtem Umfang der Umgebungsluft Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid zu entziehen, was zur Oxidation der Materialien führt.

Basierend auf diesen Ergebnissen kann der im Pulverdiffraktogramm von **1** mit \* gekennzeichnete Reflex (Abbildung 3.11 A) dem (110)-Reflex von Bismutoxidcarbonat zugewiesen werden. Interessant ist, dass BSC-Nanoröhren-Arrays bereits gezielt durch Umsetzung von Bismutcitrat in Gegenwart von Cetyltrimethylammoniumbromid mittels Harnstoff synthetisiert wurden [89]. Diese Nanoröhren zeigten antibakterielle Wirkung gegen *Helicobacter Pylori*, ein Bakterium, welches Magengeschwüre und Gastritis verursacht.



**Abbildung 3.12:** Röntgenpulverdiffraktogramm von Feststoff **1** nach viermonatiger Lagerung an normaler Laboratmosphäre. Die Reflexe können elementarem Bismut (PDF [5-519]) und Bismutoxidcarbonat (PDF [41-1488]) zugeordnet werden.

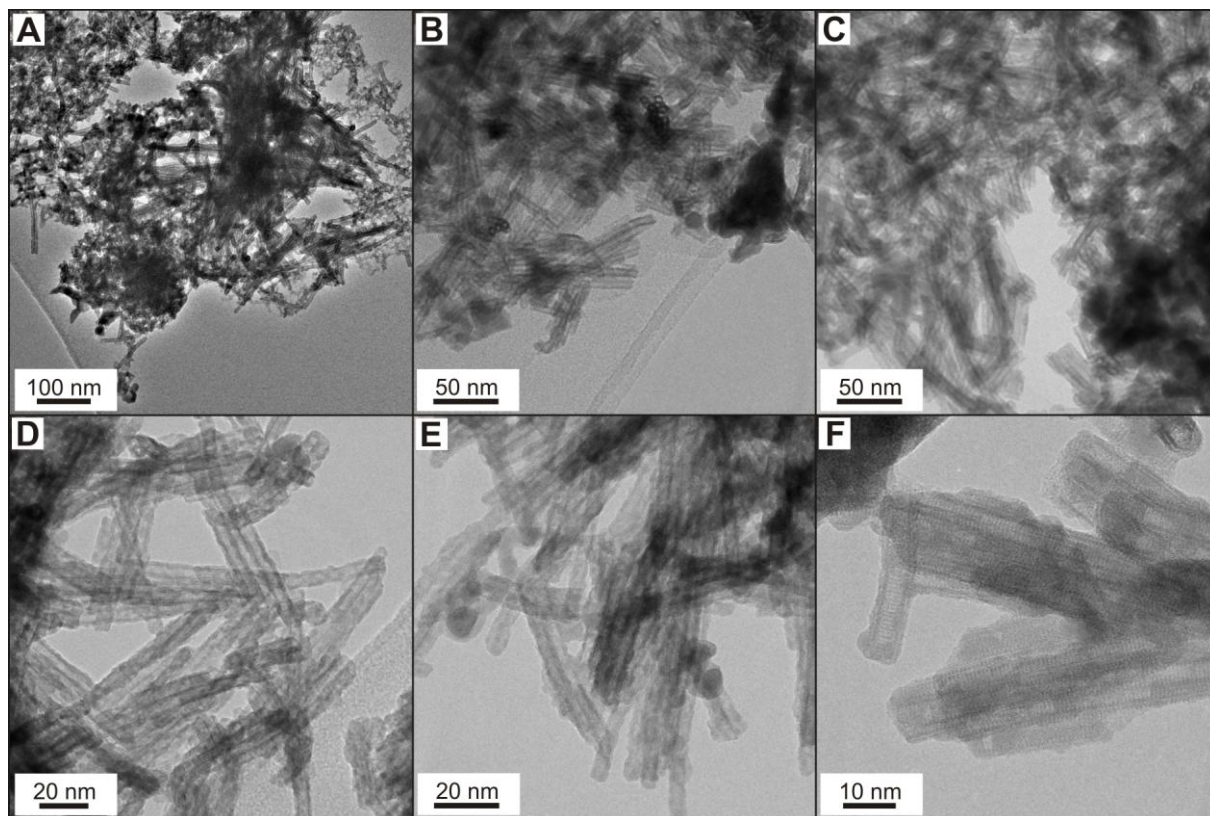
Allein aufgrund der REM-Untersuchungen konnte keine Aussage über die tatsächliche Morphologie der Partikel (Bänder, Stäbe oder Röhren) des Pulvers **1** getroffen werden. Deshalb folgten umfangreiche elektronenmikroskopische Untersuchungen in Kooperation mit dem Elektronenmikroskopiezentrum der ETH Zürich unter Anwendung folgender Methoden:

- hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (TEM),
- Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (STEM) mit HAADF-Detektor zur elementspezifischen Abbildung und
- energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS) in Kombination mit STEM zur chemischen Elementanalytik.

In Abbildung 3.13 sind TEM-Abbildungen unterschiedlicher Vergrößerung gegenübergestellt. Im konventionellen Hellfeldmodus bei mittlerer Vergrößerung lassen sich in sehr großer Anzahl Agglomerate der aus den REM-Untersuchungen von **1** bereits bekannten Faserstrukturen erkennen (Abbildung 3.13 A – C). Weiterhin bestätigt sich, dass die Partikel einheitliche Durchmesser  $< 10$  nm und (neben kleineren Bruchstücken) vorwiegend Längen mehrerer hundert Nanometer aufweisen. Zudem ist erkennbar, dass die Partikel einen deutlichen Kontrast entlang der axialen Richtung besitzen und noch dazu an den Enden geöffnet vorliegen. Dies lässt sich besonders deutlich an Stellen erkennen, wo die Partikel teils auf dem dünnen, amorphen Kohlenstofffilm und teils über Vakuum liegen

(Abbildung 3.13 D). In Hochauflösung (Abbildung 3.13 F) zeigt sich desweiteren ein doppelwandiger Aufbau der Partikel, sodass eine Röhrenstruktur bestätigt werden kann.

Nach diesen Befunden kann geschlussfolgert werden, dass es sich bei dem feinen schwarzen Pulver **1**, aus der Umsetzung von  $\beta$ -BiI mit *n*-BuLi, um in Durchmesser und Länge homogene, an den Enden offene, vermutlich doppelwandige Bismut-Nanoröhren (engl. Double Walled Bismuth Nanotubes, DWBiNTs) handelt.



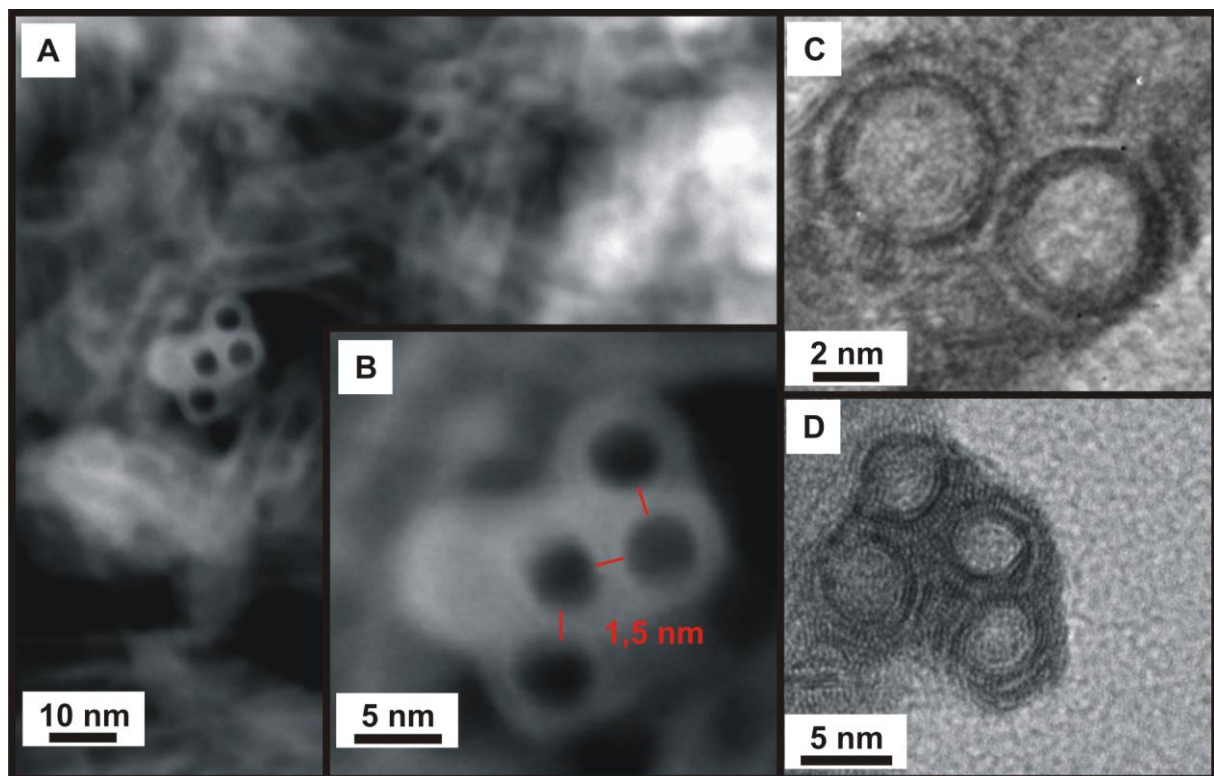
**Abbildung 3.13:** TEM-Abbildungen des feinen schwarzen Pulvers **1** aus der Umsetzung von  $\beta$ -BiI mit *n*-BuLi. [A – E] In mittlerer Vergrößerung lassen sich Agglomerate faserartiger Strukturen erkennen; [D] Fasern, die teilweise über dem Vakuum liegen, zeigen einen Kontrast entlang der Partikelachse; [F] Hochauflösung zeigt den doppelwandigen Aufbau der Röhren.

Aufschluss über die detaillierte Struktur der vorliegenden Partikel sollten weitere elektronenmikroskopische Untersuchungen mittels HAADF-STEM liefern (vgl. Kapitel 2). Die Voraussetzungen für HAADF-Untersuchungen erfüllt die Probe gänzlich, da Bismut als „Starkstreuer“ (Ordnungszahl 83) gegenüber leichteren Elementen (z. B. Sauerstoff oder Kohlenstoff) für diese Charakterisierungsmethode geradezu prädestiniert ist.

In Abbildung 3.14 sind die Ergebnisse der Untersuchungen mittels HAADF-STEM und den Hellfeld-TEM-Untersuchungen dargestellt. Abbildung 3.14 A und B verdeutlichen,



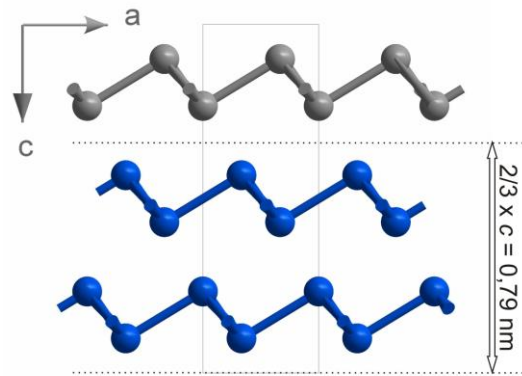
dass es sich bei der Röhrenwand nicht um aufgerollte Schichten, sondern entsprechend einem „zwiebelartigen“ Aufbau um zwei ineinander stehende, konzentrische Zylinder handelt. Die Querschnitte der Röhren zeigen ferner einen einheitlichen inneren Durchmesser von ca. 4,5 nm sowie einen äußeren Durchmesser von ca. 6 nm. Der doppelwandige Aufbau der Röhren zeigt sich im HAADF-STEM Modus (Abbildung 3.14 A, B) durch einen hellen und im Hellfeld-TEM-Modus (Abbildung 3.14 C, D) durch einen dunklen Kontrast innerhalb der Röhrenwand.



**Abbildung 3.14:** Elektronenmikroskopische Abbildungen von Querschnitten der Bismut-Nanoröhren: [A, B] HAADF-STEM-Abbildungen zeigen Röhren mit einem doppelwandigen Aufbau aus zwei ineinander stehenden, konzentrischen Röhren; [C, D] Hochauflösende Hellfeld-TEM-Abbildungen unterstreichen den offenen Charakter der Röhren.

Die, basierend auf den HAADF-Untersuchungen, bestimmte Wandstärke von 0,75 nm (Abbildung 3.14 B) korreliert sehr gut mit der Dicke zweier Schichten in der rhomboedrischen Struktur von Bismut [63] ( $2/3c = 2/3 \cdot 1,18 \text{ nm} = 0,79 \text{ nm}$ ), wie in Abbildung 3.15 verdeutlicht wird.

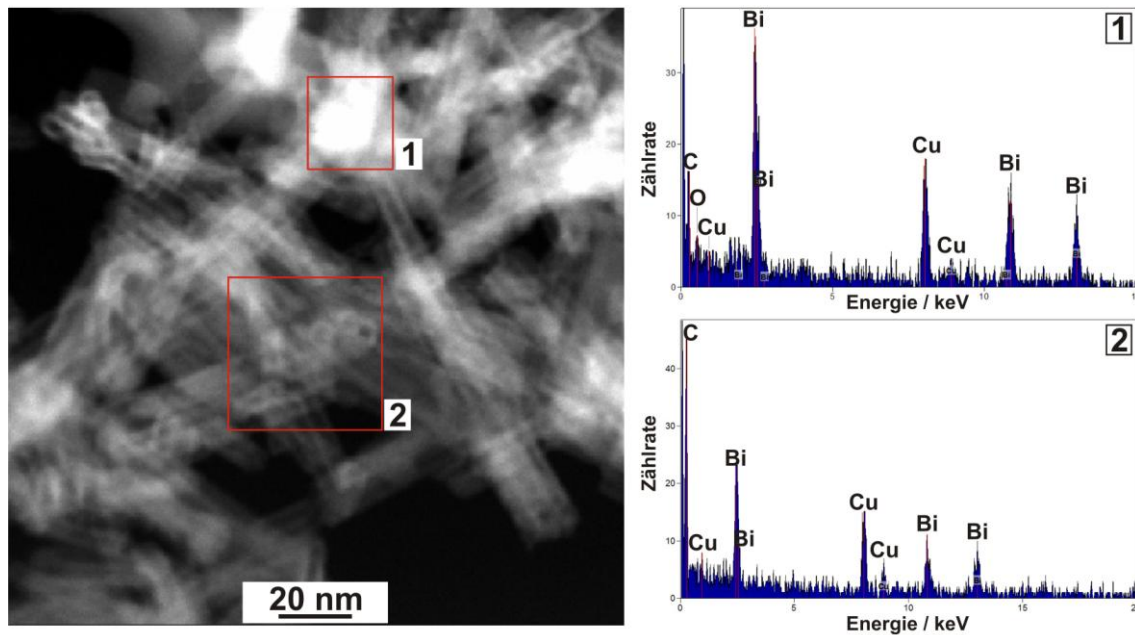




**Abbildung 3.15:** Ausschnitt aus der rhomboedrischen Schichtstruktur von Bismut [63]. Die Bismutatome sind zur besseren Verdeutlichung in zwei Schichten blau und in der dritten Schicht grau dargestellt.

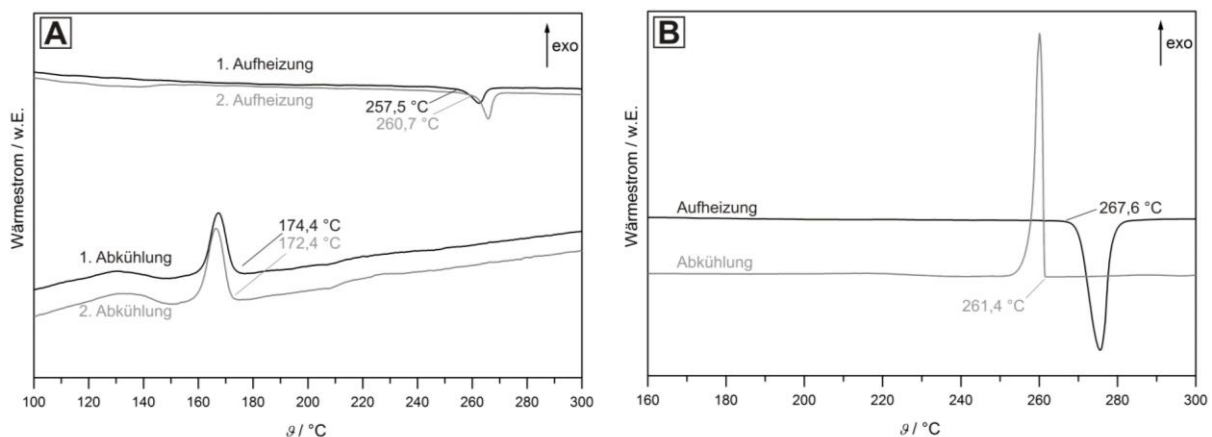
Aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes von elementarem Bismut ( $\vartheta_{\text{Schmelz}} = 271\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) sind Untersuchungen mittels höchstauflösender TEM, zur Klärung des atomaren Aufbaus der Röhren, ohne Kühlung nicht möglich. Die hohe Energiedichte des Elektronenstrahls bewirkt das sofortige Aufschmelzen der Nanostrukturen. Jedoch kann in Hochauflösung ein Gitterabstand von ca.  $8\text{ \AA}$  entlang der Röhrenachse bestimmt werden, der mit dem für berechnete doppelwandige Bismut-Nanoröhren des Zickzack-Typs ( $n,0$ ) sehr gut übereinstimmt [90].

Für die Ermittlung der chemischen Zusammensetzung der Nanoröhren wurden EDXS-Untersuchungen mittels HAADF-STEM durchgeführt (Abbildung 3.16). Es kann gezeigt werden, dass die chemische Zusammensetzung nahezu 100 % Bismut beträgt. Neben den vom Probenträger stammenden Signalen für Kohlenstoff und Kupfer wird ein schwaches Sauerstoffsignal an Stellen hoher Probendicke (Abbildung 3.16, Messbereich 1) detektiert, was vermutlich auf die Passivierung der Partikeloberfläche bzw. die Oxidation der offenen Röhrenenden zurückzuführen ist. Iod hingegen wurde in keinem der untersuchten Fälle detektiert.



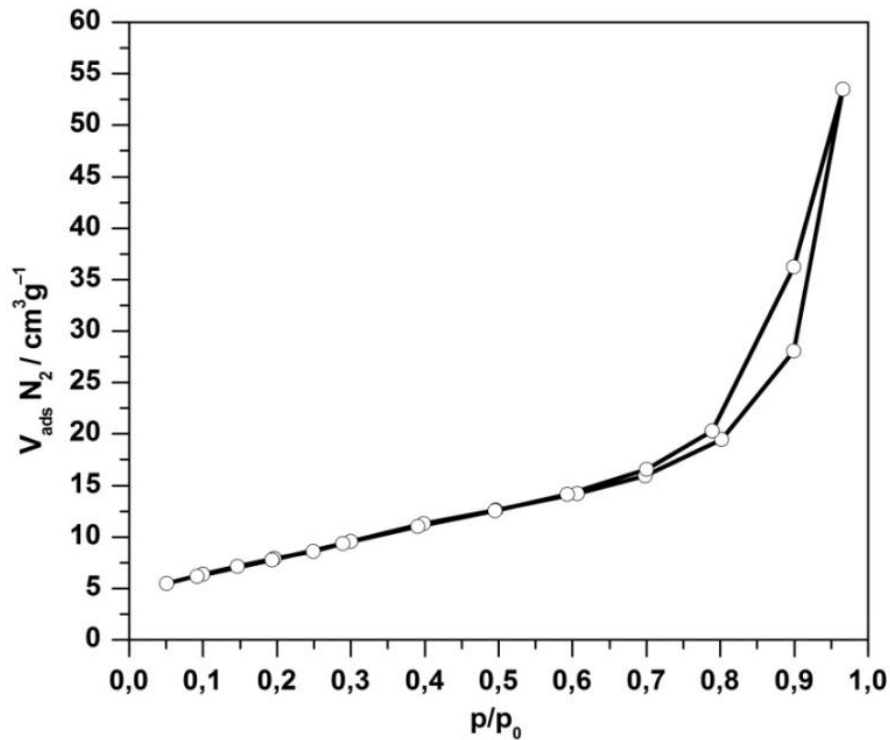
**Abbildung 3.16:** EDXS-Untersuchungen an DWBiNTs mittels HAADF-STEM.

DSC-Untersuchungen zum thermischen Verhalten der DWBiNTs zeigen deutliche Unterschiede im Schmelz- und Rekristallisationsverhalten gegenüber elementarem Bismut (Abbildung 3.17). Doppelwandige Bi-Nanoröhren weisen gegenüber der Bi-Referenz (99,999 %, *Chempur*, mit Wasserstoff bei 220 °C behandelt, um oxidische Verunreinigungen zu entfernen) einen um ca. 10 K erniedrigten Schmelzpunkt sowie eine um ca. 90 K versetzte Rekristallisation auf. Eine Erklärung für die Diskrepanz in den thermischen Effekten kann bislang nicht gegeben werden. Es ist jedoch zu vermuten, dass die Nanostrukturierung und somit die erhöhte Oberfläche der Probe für dieses Phänomen ursächlich sind.



**Abbildung 3.17:** Ergebnisse der DSC-Untersuchungen an [A] doppelwandigen Bismut-Nanoröhren und [B] rhomboedrischem Bismut (Referenz). Die angegebenen Zahlenwerte sind Onset-Temperaturen.

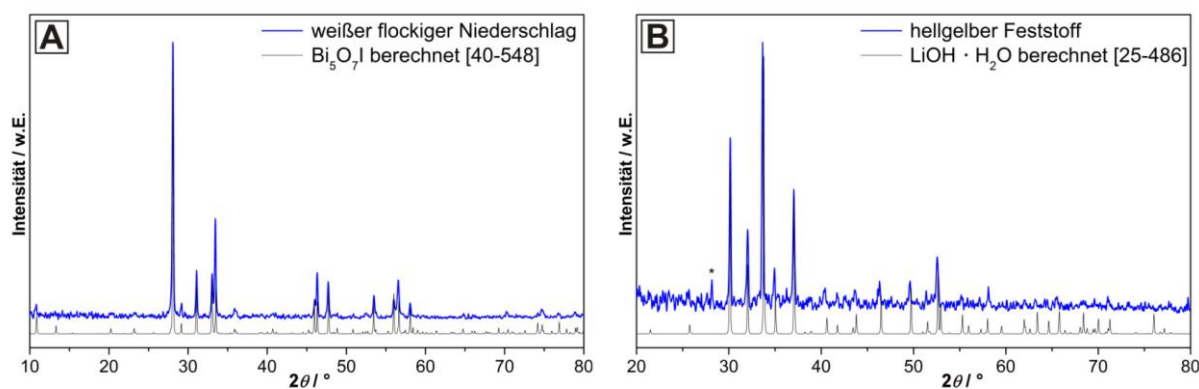
Die Stickstoffphysisorptionsmessung einer DWBiNT-Probe ist in Abbildung 3.18 dargestellt. Die Isotherme zeigt nach der IUPAC-Klassifizierung den für unporöse Materialien charakteristischen Verlauf vom Typ II. Bei hohen Relativdrücken ( $p/p_0 > 0,7$ ) ist eine Hysterese während der Desorption erkennbar, was auf die großen interpartikulären Abstände innerhalb der Agglomerate aus Nanoröhren zurückzuführen ist. Für die spezifische Oberfläche kann ein Wert von  $31 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  ermittelt werden.



**Abbildung 3.18:** Stickstoffphysisorptionsisotherme einer repräsentativen DWBiNT-Probe.

### Feststoff 2 (hellgelbes Pulver)

Die röntgenographische Untersuchung des hellgelben Pulvers **2** lieferte keine Aussage, da die Substanz amorph vorlag. Bei mehrmaligem Waschen von **2** mit entionisiertem Wasser bildeten sich ein weißer flockiger Niederschlag und eine hellgelbe wässrige Lösung. Nachdem der flockige Niederschlag an Luft abzentrifugiert worden war, wurde die Lösung eingeeengt, wonach ein hellgelber Feststoff resultierte. Beide Feststoffe wurden unter dynamischem Vakuum über Nacht getrocknet und nochmals röntgenographisch untersucht. Anhand der gewonnenen Pulverdiffraktogramme (Abbildung 3.19) kann gezeigt werden, dass es sich bei dem weißen Feststoff um  $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$  (PDF [40-548]), bei dem hellgelben Pulver um Lithiumhydroxid-Hydrat ( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , PDF [25-486]) handelt.



**Abbildung 3.19:** Röntgenpulverdiffraktogramme der Feststoffrückstände aus der Waschlösung: [A] weißer flockiger Niederschlag  $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$  (PDF [40-548]) und [B] hellgelber Feststoff  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (PDF [25-486]). Mit \* gekennzeichnet ist eine Verunreinigung mit  $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ .

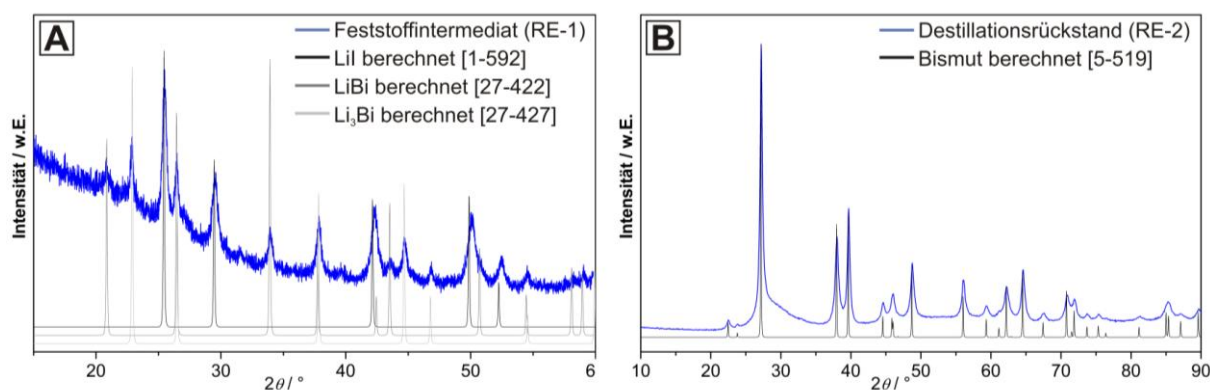
### 3.4.6 Untersuchung der Zwischenprodukte der Reaktion von $\beta$ -BiI mit *n*-Butyllithium

Wie in Kapitel 3.4.4 festgestellt wurde, setzt sich das im System vorhandene Bismut bei der Durchführung nach der Standardsynthese nur zu ca. 40 mol-% in Form von Bi-Nanoröhren um. Die restlichen 60 mol-% finden sich als  $\text{Bi}^{3+}$ -Spezies innerhalb der Verbindung  $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$  (vgl. Kapitel 3.4.5) wieder. Demnach muss sich während der heterogenen fest-flüssig Reaktion eine Oxidation der im  $\beta$ -BiI vorliegenden Bi-Spezies vollziehen.

Um die Natur der entsprechenden Zwischenprodukte vor der protischen Aufarbeitung klären zu können, wurde ein Referenzexperiment (RE) ohne den protischen Aufarbeitungsschritt durchgeführt.

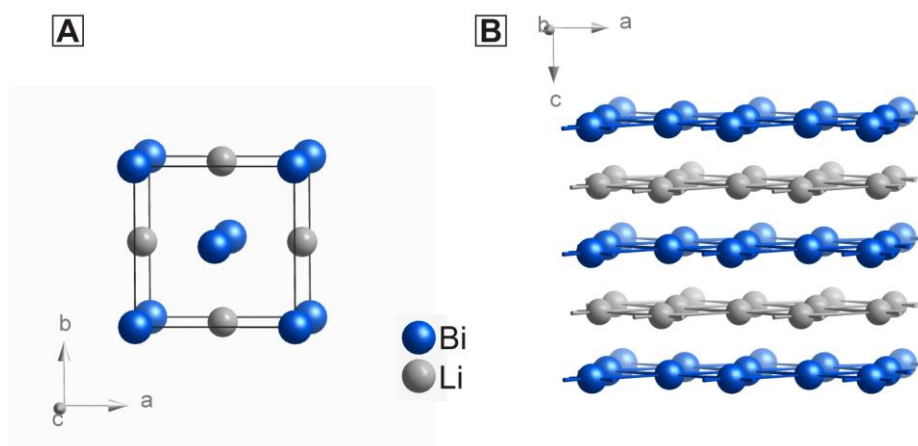
Die präparativen Arbeiten fanden dabei ebenfalls unter Luftausschluss statt und entsprachen dem Standardsyntheseprotokoll für DWBiNTs. Nach der Reaktionszeit von sieben Tagen bei Raumtemperatur wurde der feindisperse, schwarze Feststoff (**RE-1**) von der überstehenden Lösung durch Zentrifugieren abgetrennt, unter Luftausschluss zweimal mit je 10 ml getrocknetem *n*-Hexan gewaschen und anschließend unter dynamischem Vakuum über Nacht getrocknet. Die Lagerung erfolgte unter Argonatmosphäre in einem Handschuhkasten. Die vereinigten organischen Phasen wurden einer Destillation ( $\vartheta_{\text{max}} = 200\text{ °C}$ ) unterzogen. Es resultierte eine niedrig siedende, farblose, flüssige Fraktion mit einem Siedepunkt von  $68\text{ °C}$ . Diese flüssige Phase konnte nach  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen (DRX-500; 500,13 MHz [ $^1\text{H}$ ] und 125,77 MHz [ $^{13}\text{C}$ ], Fa. Bruker) als reines *n*-Hexan (Siedepunkt:  $69\text{ °C}$ ) identifiziert werden. Nach dem vollständigen Entfernen des *n*-Hexans resultierte ein schwarzer Destillationsrückstand (**RE-2**), welcher ebenfalls unter dynamischem Vakuum über Nacht getrocknet und im Anschluss unter Argonatmosphäre gelagert wurde. Die Charakterisierung der Feststoffe aus dem Referenzexperiment erfolgte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und Rasterelektronenmikroskopie.

Röntgenographisch handelt es sich bei dem – durch Zentrifugieren abgetrennten – Feststoff **RE-1** um ein Phasengemisch aus Lithiumiodid (PDF [1-592]) sowie den Bismut-Lithium-Legierungen  $\text{LiBi}$  (PDF [27-422]) und  $\text{Li}_3\text{Bi}$  (PDF [27-427]) (Abbildung 3.20 A). Der schwarze Destillationsrückstand **RE-2** zeigt hingegen das Reflexmuster von elementarem Bismut [5-519] mit der für DWBiNTs beobachteten Reflexverbreiterung (Abbildung 3.20 B).



**Abbildung 3.20:** Röntgenpulverdiffraktogramme von [A] dem durch Zentrifugieren abgetrennten Intermediat **RE-1** und [B] dem Destillationsrückstand **RE-2**.

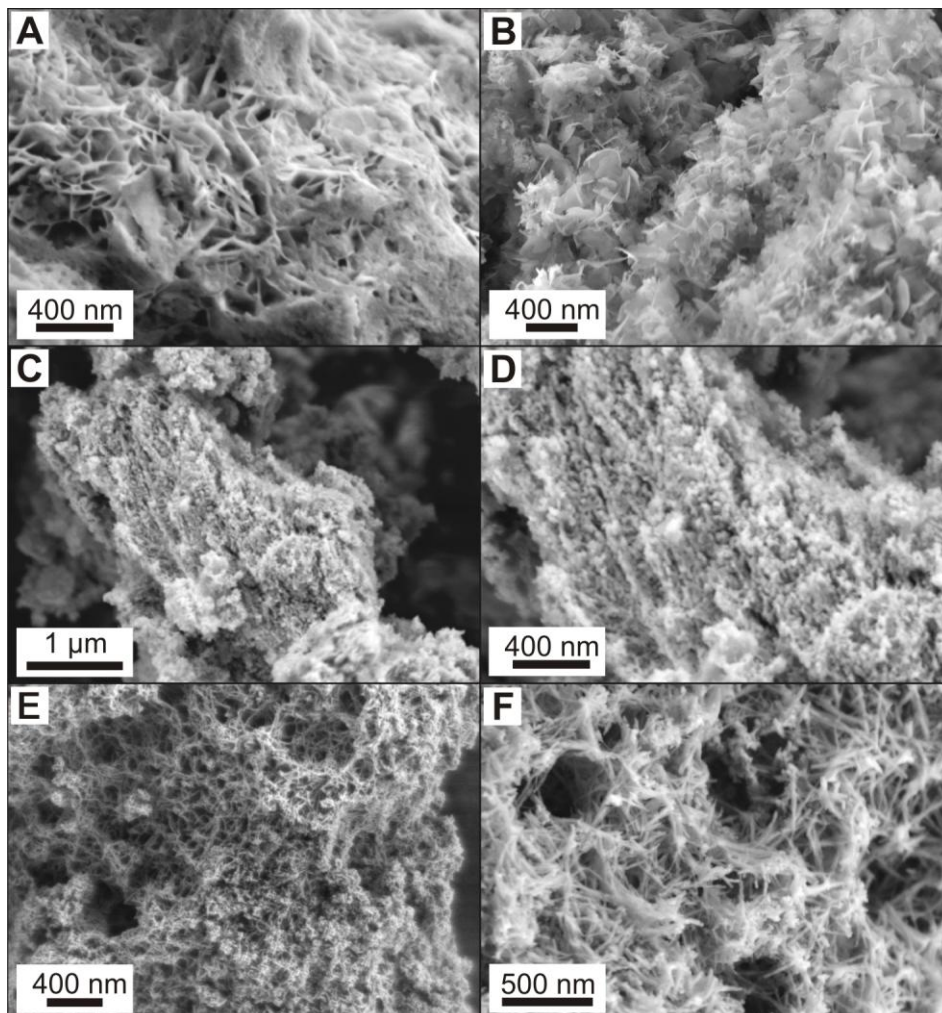
Anhand der gewonnenen Ergebnisse lässt sich vermuten, dass es während der Reaktion zu einer Disproportionierungsreaktion kommt, durch welche sich zwei unterschiedliche Bismut-Spezies ausbilden: Einerseits bildet sich den Untersuchungen nach eine in *n*-Hexan lösliche Bi-Spezies, welche während des Referenzexperiments durch die hohen Temperaturen im aprotischen Medium thermisch zu rhomboedrischem Bismut zersetzt wird bzw. bei protischer Aufarbeitung mit Ethanol in Form von  $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$  (PDF [40-548]) anfällt. Andererseits ist während der Reduktion des  $\beta\text{-BiI}$  die Bildung mindestens einer „reaktiven“ Bismutspezies  $\text{LiBi}$  (PDF [27-422]) bzw.  $\text{Li}_3\text{Bi}$  (PDF [27-427]) zu beobachten, welche durch unmittelbar protisches Aufarbeiten in der Lage zu sein scheint, homogene Röhrenstrukturen auszubilden. Bei genauer Analyse der Kristallstruktur von  $\text{LiBi}$  [91] ist das Potential zur Röhrenbildung in Form eines quasi-schichtartigen Aufbaus innerhalb der Verbindung signifikant (Abbildung 3.21 B), wohingegen die Verbindung  $\text{Li}_3\text{Bi}$  keine solche Strukturierung aufweist.



**Abbildung 3.21:** Kristallstruktur der binären Legierung  $\text{LiBi}$ . [A] Elementarzelle von  $\text{LiBi}$ ; [B] idealisierte Darstellung der quasi-Schichtstruktur der Bismutatome. Der Bi-Bi-Abstand innerhalb der Schicht beträgt 337 pm. Der Li-Bi-Abstand beträgt 319 pm [91].



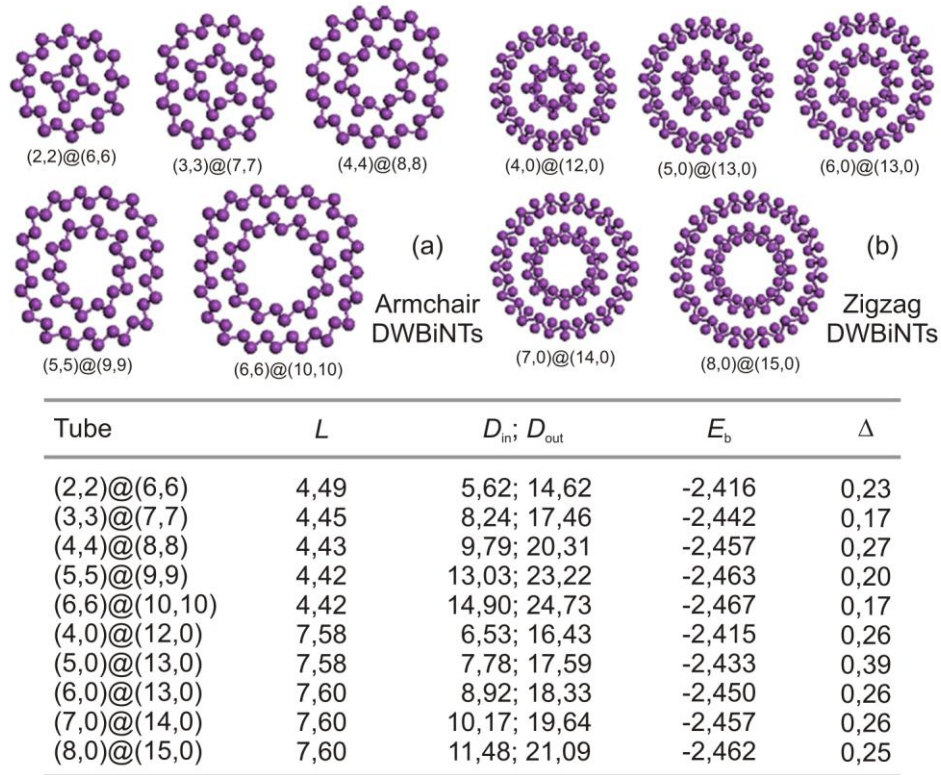
Die Untersuchungen mittels REM zeigen ferner deutlich, dass ein zwischenzeitliches Separieren des Intermediates **RE-1** vor der protischen Aufarbeitung außerordentlich hinderlich für die Synthese von Röhrenstrukturen ist (Abbildung 3.22 A, B). Sowohl vor als auch nach der Aufarbeitung mit Ethanol sind lediglich Schichtstrukturen zu beobachten, welche potentielle Vorstufen von Röhren sein können, aber unter diesen Reaktionsbedingungen keine Tendenz zum Aufrollen zeigen. Der Destillationsrückstand **RE-2** weist hingegen keinerlei schichtartige Strukturen auf und liegt nach der Behandlung mit Ethanol unverändert als nanoskaliges unstrukturiertes Pulver vor (Abbildung 3.22 C, D). Basierend auf diesen phänomenologischen Befunden scheint eine unmittelbare protische Aufarbeitung des Intermediates (*in situ*) unabdingbar.



**Abbildung 3.22:** REM-Abbildungen der unterschiedlichen Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Aufarbeitung des Feststoffintermediats. Feststoff **RE-1** zeigt Bi-Nanoschichten [A] vor und [B] nach protischer Aufarbeitung; [C, D] Destillationsrückstand **RE-2** zeigt unstrukturiertes, nanoskaliges, elementares Bismut; [E, F] als Vergleich die nach unmittelbarer protischer Aufarbeitung in Suspension resultierenden Faserstrukturen der DWBiNTs.

### 3.4.7 Vorschlag eines Strukturmodells einer DWBiNT

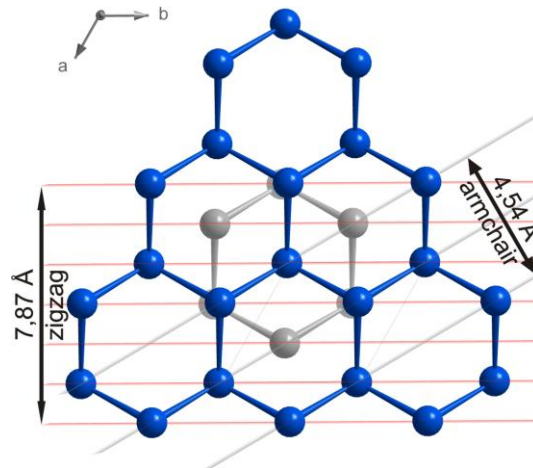
Auf der Grundlage der umfangreichen elektronenmikroskopischen Untersuchungen (vgl. Kapitel 3.4.5) sowie literaturbekannten quantenchemischen Rechnungen zu vergleichsweise kleinen doppelwandigen Bismut-Nanoröhren aus dem Jahr 2008 [59] (Abbildung 3.23) wurde ein Strukturmodell für die aus der Umsetzung von  $\beta$ -BiI mit  $n$ -BuLi resultierenden, doppelwandigen Röhren entwickelt.



**Abbildung 3.23:** Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen für doppelwandige Bi-Nanoröhren mit einem maximalen Durchmesser von 24,7 Å (*armchair*) bzw. 21,1 Å (*zigzag*).  $L$  = Gitterabstand [Å] entlang der Röhrenachse;  $D_{in}$  = Innendurchmesser [Å];  $D_{out}$  = Außendurchmesser [Å];  $E_b$  = Bindungsenergie [eV/Atom];  $\Delta$  = berechnete Bandlücke der DWBiNTs [eV] [59].

Festzustellen ist, dass der aus den Realabbildungen der elektronenmikroskopischen Untersuchungen bestimmte Wert von ca. 8 Å für die Periodizitätslänge entlang der Röhrenachse sehr gut mit dem berechneten Wert von 7,6 Å [59] korreliert. Mit Blick auf die Kristallstruktur von elementarem Bismut [63] findet sich ein solcher Wert von 7,87 Å für den Fall einer *zigzag*-Röhre (Abbildung 3.24). Für den entsprechenden *armchair*-Typ wäre der zu beobachtende Wert für den Gitterabstand 4,54 Å.





**Abbildung 3.24:** Ausschnitt aus der gewellten Schichtstruktur von elementarem Bismut (Blickrichtung entlang [001]). Zur besseren Verdeutlichung der zwei Bismut-Schichten sind die Bi-Atome der oberen Schicht blau, die der unteren Schicht grau dargestellt. Die mittels TEM beobachtete Periodizitätslänge ( $\sim 8 \text{ \AA}$ ) korreliert sehr gut mit dem Wert für eine Röhre des *zigzag*-Typs ( $7,87 \text{ \AA}$ ).

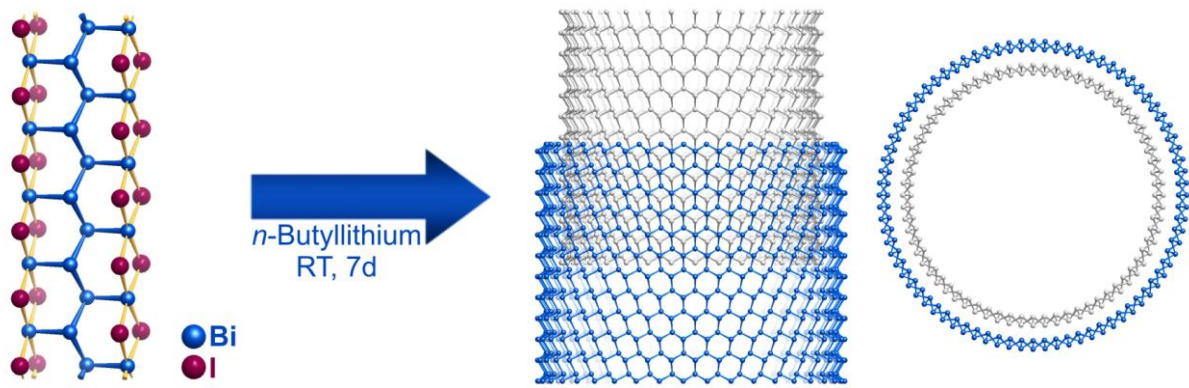
Für die Konstruktion eines Röhrenmodells (Abbildung 3.25) schlossen sich, unter der Berücksichtigung eines Bi-Bi-Abstands von  $4,54 \text{ \AA}$  innerhalb einer hexagonalen „Masche“ (Abbildung 3.24), folgende Überlegungen an:

- aus dem mittleren Durchmesser des inneren Zylinders mit ca.  $50 \text{ \AA}$  berechnet sich ein Umfang von ca.  $157 \text{ \AA}$  ( $\approx 34,5$  „Maschen“)

und

- aus dem mittleren Durchmesser des äußeren Zylinders mit ca.  $58 \text{ \AA}$  berechnet sich ein Umfang von ca.  $182 \text{ \AA}$  ( $\approx 40$  „Maschen“).

In ihrer Gesamtheit handelt es sich nach Definition um eine doppelwandige (34,0)@(40,0)-Röhre, deren Struktur quasi kommensurabel ist. Während entlang der Röhrenachse die Translationssymmetrie gewahrt bleibt, ist die Rotationssymmetrie aufgrund keines ganzzahligen Vielfachen der Maschenanzahl zwischen innerer und äußerer Röhre gestört. Das endgültige Modell der doppelwandigen Bi-Röhre (Abbildung 3.25) weist einen runden Querschnitt mit einem inneren Durchmesser ( $D_{\text{innen}}$ ) von  $4,75 \text{ nm}$  sowie einem äußeren Durchmesser ( $D_{\text{außen}}$ ) von  $5,64 \text{ nm}$  auf. Die Bi-Bi-Abstände innerhalb einer Röhrenwand liegen zwischen  $302$  und  $307 \text{ pm}$ . Zwischen den Wänden ist der Abstand größer  $315 \text{ pm}$ .



**Abbildung 3.25:** Schematische Darstellung der Bildung einer doppelwandigen Bi-Nanoröhre durch Umsetzung von  $\beta$ -BiI mit *n*-Butyllithium und Rekonstruktion einzelner quasi unendlich langer  $[\text{Bi}^0\text{Bi}^{\text{II}}_{4/2}]$ -Stränge zu breiteren Streifen bzw. Schichten, z. B. in Form der Verbindung LiBi. Rechts: konstruiertes Modell einer (34,0)@(40,0)-DWBiNT ( $D_{\text{innen}} = 4,75 \text{ nm}$ ;  $D_{\text{außen}} = 5,64 \text{ nm}$ ;  $t_{\text{Achse}} = 0,7874 \text{ nm}$ ). Die Bi-Bi-Abstände innerhalb einer Röhrenwand liegen zwischen 302 und 307 pm. Zwischen den Wänden sind die Bi-Bi-Abstände größer 315 pm.

Basierend auf dem Kenntnisstand der elektronenmikroskopischen Befunde sowie den Ergebnissen entsprechender Referenzexperimente bleiben unterschiedliche Möglichkeiten der Röhrenbildung zu diskutieren. Zweifellos findet durch die Behandlung von  $\beta$ -BiI mit *n*-Butyllithium eine Reduktion der  $[\text{Bi}_4\text{I}_4]$ -Stränge unter Erhalt des Bi-Rückgrades statt. Im Anschluss muss eine Selbstregeneration der ungesättigten Zickzack-Stränge zu breiteren Streifen bzw. Bi-Schichten erfolgen (z. B. in Form der Verbindung LiBi, siehe Abbildung 3.21), die in der Bildung der Nanoröhren endet. Hierfür können zwei Varianten postuliert werden:

- Bildung einer zweilagigen Bi-Schicht, welche sich thermodynamisch gesteuert zu einer Röhre schließt [33]

oder

- schmale zweilagige Bi-Streifen wickeln sich helixartig zu einer Röhre, wie z. B. für Tellur-Nanoröhren gezeigt [92].

Aufschluss über die tatsächliche Geometrie sowie die elektronischen Zustände einer einzelnen Röhre nach dem (34,0)@(40,0)-Modell sollten quantenchemische Rechnungen liefern.

### 3.5 Quantenchemische Rechnungen zu DWBiNTs

Basierend auf dem durch elektronenmikroskopische Befunde konstruierten Modell einer (34,0)@(40,0)-DWBiNT (vgl. Kapitel 3.4.7) führte *Rasche* im Rahmen seiner Bachelorarbeit unter der Betreuung von *Seifert* (Physikalische Chemie, TU Dresden) quantenchemische Rechnungen durch. Im Folgenden sind ausschließlich die Ergebnisse der Rechnungen zu Bi-Doppelschichten und doppelwandigen Bi-Nanoröhren aufgeführt [93, 94].

#### 3.5.1 Methoden und Parameter

Alle Berechnungen zur elektronischen Struktur und Geometrieoptimierung wurden mit der density functional tight-binding-Methode (DFTB) durchgeführt [95, 96], welche sich aus der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) ableitet. Zur Umsetzung der DFTB-Methode wurde das Programm DFTB+ für die Geometrieoptimierung und Dylax für die Berechnung der Bandstrukturen und der elektronischen Zustandsdichte (engl. Density of States, DOS) genutzt [97]. Dabei basieren alle Ergebnisse auf skalarrelativistischen Rechnungen mit periodischen Randbedingungen (non-SCC DFTB-Rechnungen) [98]. Für den elektronischen Teil wurde eine 6s6p6d-Basis mit einem Kontraktionsradius  $r_0$  von 5,52  $a_{\text{Bohr}}$  verwendet. Die gegenüber einer normalen 6s6p-Basis hinzugenommenen 6d-Orbitale dienen speziell der Beschreibung der Interschichtwechselwirkungen. Die Geometrien wurden im Conjugate-Gradient-Verfahren optimiert, wobei die Kraft innerhalb der Endstruktur maximal  $1,0 \cdot 10^{-5}$  Hartree  $\text{\AA}^{-1}$  betrug.

#### 3.5.2 Ergebnisse der Referenzrechnungen am Bi-Festkörper

Um die Qualität der Ergebnisse für die Bindungsverhältnisse und Elektronik der Bismut-Nanoröhren genau beurteilen zu können, wurde die Methode (inklusive aller Parameter) im Vorfeld am Bi-Festkörper untersucht [90, 99].

In Tabelle 3.5 sind die berechneten Werte sowie die experimentellen Daten für rhomboedrisches Bismut aufgeführt. Die berechneten und experimentellen Daten korrelieren sehr gut miteinander und sind aufgrund einer maximalen Abweichung von 0,7 % für alle folgenden Untersuchungen als zuverlässig zu erachten.

**Tabelle 3.5:** Für rhomboedrisches Bismut berechnete und experimentell bestimmte Atomabstände innerhalb der Schicht ( $d_{\text{Bi-Bi(intra)}}$ ), Atomabstände zwischen den Schichten ( $d_{\text{Bi-Bi(inter)}}$ ), Bindungswinkel ( $\alpha(\text{Bi-Bi-Bi})$ ) sowie Gitterkonstanten  $a$  und  $c$ .

	$d_{\text{Bi-Bi(intra)}} [\text{\AA}]$	$d_{\text{Bi-Bi(inter)}} [\text{\AA}]$	$\alpha(\text{Bi-Bi-Bi}) [^\circ]$	$a [\text{\AA}]$	$c [\text{\AA}]$
berechnet	3,072	3,504	95,34	4,546	11,770
experimentell [63]	3,071	3,529	95,48	4,542	11,803
rel. Abw. [%]	0,03	0,71	0,15	0,09	0,28

Die Analyse der Bandstruktur des Bi-Festkörpers mittels DFTB-Methode zeigt nur geringe Abweichungen im Vergleich zu den Ergebnissen der skalarrelativistischen Rechnungen [90, 99]. Die Bandstruktur kann somit durch die Rechnungen insgesamt sehr gut wiedergegeben werden [93]. Dies bedeutet für die Untersuchungen der Bandstrukturen der Schichten und Nanoröhren, dass sowohl qualitative als auch quantitative Aussagen mit ausreichender Sicherheit getroffen werden können.

### 3.5.3 Ergebnisse der Betrachtungen zu Bi-Doppelschichten und doppelwandigen Bi-Nanoröhren

#### Stabilität der Bi-Doppelschichten und doppelwandigen Bi-Nanoröhren

Hinsichtlich der Stabilität von Bi-Doppelschichten (engl. Double Layer) gegenüber doppelwandigen Bi-Nanoröhren (DWBiNTs) sind folgende energetische Faktoren für die Berechnungen zu berücksichtigen:

- Stärke der Interschichtwechselwirkung,
- Krümmungsenergie (engl. Strain Energy) und
- Zahl der ungesättigten Atome an den Rändern der Schichten (engl. Dangling Bonds).

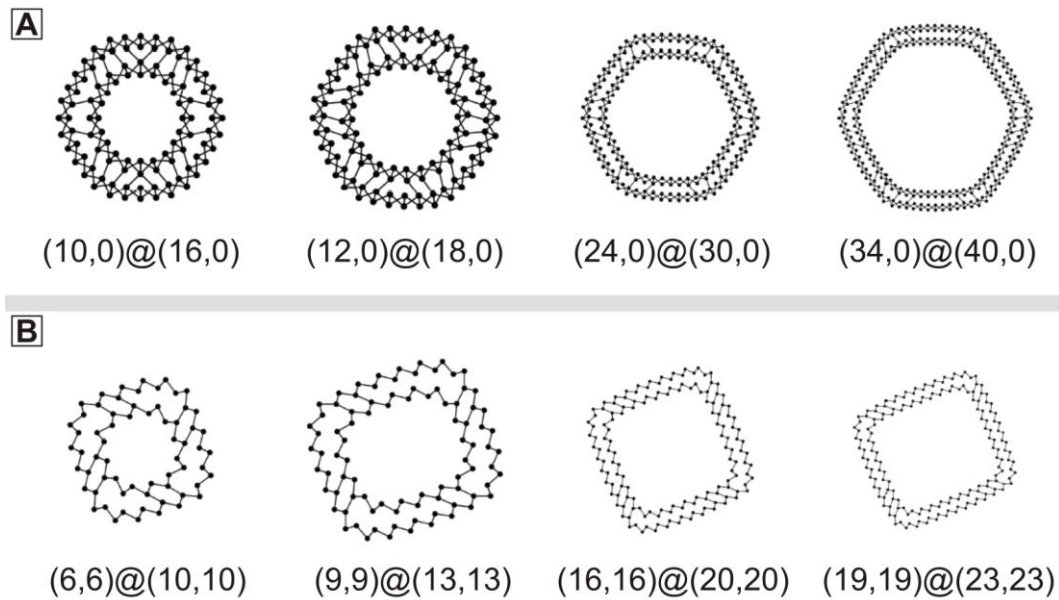
Die berechneten Werte für die Atomabstände innerhalb einer Schicht ( $d_{\text{Bi-Bi(intra)}}$ ) und für die zwischen den Schichten ( $d_{\text{Bi-Bi(inter)}}$ ) sowie die Werte für die Winkel innerhalb der Bi-Doppelschicht gliedern sich sehr gut zwischen die des Festkörpers und der Bi-Monolage ein (Tabelle 3.6). Tendenziell lässt sich erkennen, dass mit zunehmender Anzahl der Schichten die Atomabstände innerhalb der Schicht größer werden. Im Gegensatz dazu verkleinert sich mit zunehmender Anzahl der Schichten der Interschichtabstand. Dies hat zur Folge, dass bei gleichzeitiger Zunahme der Interschichtwechselwirkungen die kovalente Bi-Bi-Bindung innerhalb der Schichten schwächer wird.

**Tabelle 3.6:** Für den Bi-Festkörper, eine Bi-Doppelschicht sowie eine Bi-Monolage berechnete Atomabstände innerhalb der Schicht ( $d_{\text{Bi-Bi(intra)}}$ ), Atomabstände zwischen den Schichten ( $d_{\text{Bi-Bi(inter)}}$ ), Bindungswinkel  $\alpha(\text{Bi-Bi-Bi})$  sowie die Gitterkonstante  $a$  [93].

	$d_{\text{Bi-Bi(intra)}} [\text{\AA}]$	$d_{\text{Bi-Bi(inter)}} [\text{\AA}]$	$\alpha(\text{Bi-Bi-Bi}) [^\circ]$	$a [\text{\AA}]$
Bi-Festkörper	3,072	3,504	95,34	4,546
Bi-Doppelschicht	3,052	3,626	95,53	4,520
Bi-Monolage	3,036	-	94,25	4,450

### Geometrie der doppelwandigen Bi-Nanoröhren

Die Ergebnisse der Rechnungen zu doppelwandigen Bi-Nanoröhren zeigen, dass für Röhren des *zigzag*- und *armchair*-Typs jeweils stabile Querschnitte resultieren, welche sich erheblich in ihrer Form unterscheiden (Abbildung 3.26). Die *zigzag*-Nanoröhren  $(n,0)$  sind bei optimiertem Interschichtabstand für kleine Radien nahezu rund, während mit zunehmendem Radius eine sechseckige Facettierung resultiert. Die berechneten Röhren des *armchair*-Typs  $(n,m)$  zeigen hingegen ausschließlich quadratische Querschnitte.

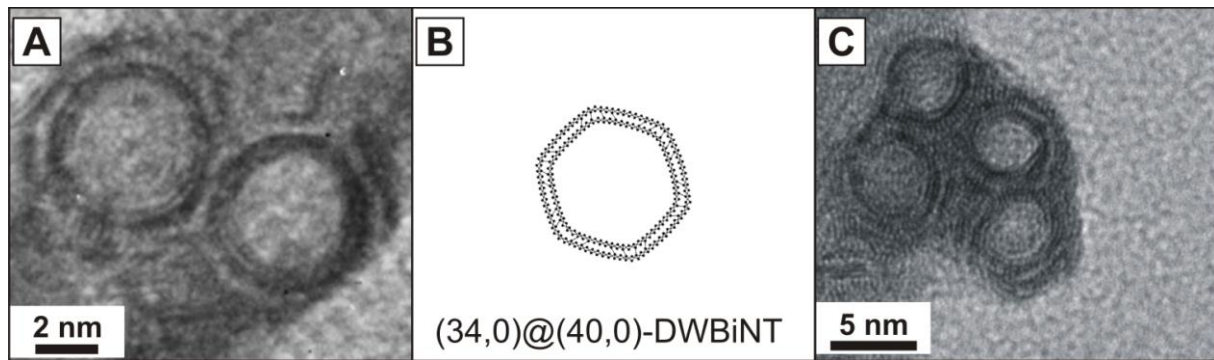


**Abbildung 3.26:** Querschnittstrukturen der berechneten doppelwandigen Bi-Nanoröhren unterschiedlicher Größe im [A] *zigzag*-Typ und [B] *armchair*-Typ [93, 94].

Für den mittleren Bi-Bi-Atomabstand innerhalb der doppelwandigen Röhren ergibt sich unabhängig vom Radius ein nahezu konstanter Wert von 3,056 Å (zigzag) und 3,052 Å (armchair). Diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Referenzwert einer Doppelschicht (3,052 Å; Tabelle 3.6).

Die Rechnungen zu den Atomabständen zwischen innerer und äußerer Röhrenwand zeigen ebenso gute Übereinstimmungen. Für die Röhren des *zigzag*-Typs liegen die Atomabstände im Bereich von 3,12 – 3,98 Å, im Fall der *armchair*-Röhren zwischen 3,11 und 4,00 Å. Im Mittelwert liegen diese nahe den berechneten Werten des Interschichtabstandes einer Bi-Doppelschicht bzw. dem Bi-Festkörper (Tabelle 3.6). Ein konkreter Wert kann nicht angegeben werden, da alle gerechneten Doppelröhren Fehlanpassungen (engl. mismatch) aufweisen. Dies bedeutet, dass sich über den Umfang hinweg die Atompositionen der äußeren Röhre gegenüber der inneren Röhre verschieben. Der starke Einfluss dieser Fehlpassung auf die hohen Interschichtwechselwirkungen spiegelt sich in der charakteristischen Verformung der Querschnitte der doppelwandigen Nanoröhren zu Quadraten und Sechsecken wider, welche über die linearen Strecken hinweg genau diese Fehlpassung vermeiden. Diese Verformungen sind bereits bei minimaler Energie zu beobachten und sind umso drastischer, je größer der relative Unterschied der Atomanzahl zwischen innerer und äußerer Röhre ist. Die Ergebnisse zeigen sehr deutlich, dass der Energiegewinn durch die Interschichtwechselwirkungen um ein Vielfaches größer ist als der Energieverlust, welcher durch die Krümmung der Doppelschicht resultiert. Im Gegensatz dazu zeigen periodisch gelagerte doppelwandige wie auch alle einwandigen Nanoröhren ausschließlich kreisrunde Querschnitte auf [93].

Anhand der Ergebnisse aus den quantenchemischen Berechnungen und unter Berücksichtigung der elektronenmikroskopischen Resultate ist die Schnittmenge beider Methoden in der Strukturbeschreibung der untersuchten (34,0)@(40,0)-DWBiNTs sehr groß. Abbildung 3.27 zeigt die TEM-Abbildungen der Querschnitte von DWBiNTs im Vergleich zu der berechneten (34,0)@(40,0)-Nanoröhre, wobei Anzeichen einer Facettierung erkennbar sind. Weiterhin korreliert der aus TEM-Untersuchungen bestimmte Gitterabstand von ca. 8 Å entlang der Röhrenachse gut mit dem berechneten Wert für Röhren des *zigzag*-Typs von 7,758 Å (Literatur: 7,58-7,60 Å [59]). Im Fall einer *armchair*-Röhre beträgt dieser Wert 4,479 Å (Literatur: 4,42-4,49 Å [59]).



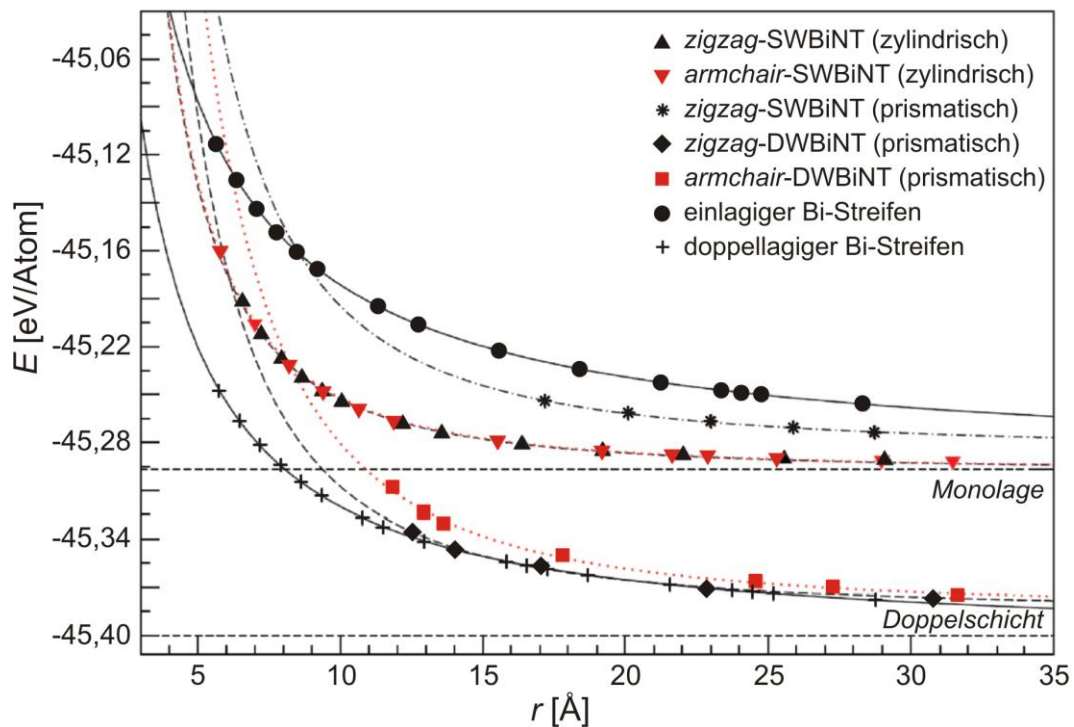
**Abbildung 3.27:** Querschnitte der DWBiNTs mittels Transmissionselektronenmikroskopie [A, C] und quantenchemischer Rechnungen [B].

### Energetische Eigenschaften – Nanoröhren vs. Streifen

In Abbildung 3.28 sind die Ergebnisse der energetischen Betrachtungen zu ein- und doppelwandigen Bi-Röhren sowie ein- und doppelagigen Bi-Streifen (engl. Stripes) dargestellt. Grundsätzlich lässt sich erkennen, dass sowohl die doppelwandigen Nanoröhren als auch die doppelagigen Bismut-Streifen energetisch tiefer liegen als die entsprechenden einwandigen bzw. einlagigen Systeme. Zudem zeigt sich, dass die doppelwandigen *zigzag*-Nanoröhren und doppelagigen Streifen im Bereich von Radien zwischen 11 und 30 Å energetisch gleich sind. Innerhalb dieses Bereiches kann davon ausgegangen werden, dass doppelwandige Nanoröhren stabil sind. Außerhalb dieses Bereiches sind wiederum Streifen energetisch begünstigt.

Signifikant unterschiedlich verhalten sich *zigzag*- und *armchair*-DWBiNTs. Aufgrund der quadratischen Struktur der *armchair*-DWBiNTs besitzen diese einen wesentlich größeren Dehnungsfaktor ( $s_{armchair} = 9,5 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^2 \cdot \text{Atom}^{-1}$ ) als die hexagonalen bzw. für kleine Radien nahezu runden *zigzag*-DWBiNTs ( $s_{zigzag} = 7,1 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^2 \cdot \text{Atom}^{-1}$ ), wodurch die *zigzag*-Röhren gegenüber denen des *armchair*-Typs energetisch bevorzugt sind. Der Energieunterschied zwischen DWBiNTs und Bi-Doppelschicht wiederum resultiert aus der Inkommensurabilität der DWBiNTs. Aufgrund der variierenden Bi-Bi-Atomabstände zwischen innerer und äußerer Röhre ist der Energiegewinn pro Atom, hervorgerufen durch die Interschichtwechselwirkungen, wesentlich kleiner als innerhalb der unendlich ausgedehnten Doppelschicht. Ähnliche Effekte konnten bereits für Molybdändisulfid ( $\text{MoS}_2$ ) gezeigt werden, obwohl  $\text{MoS}_2$  einen wesentlich größeren Dehnungsfaktor als Bismut aufweist [100].

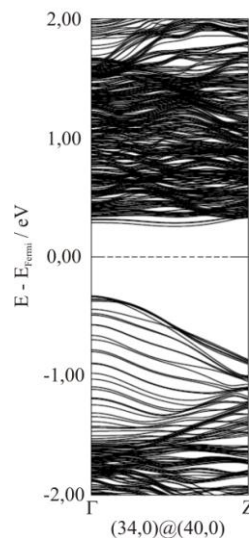




**Abbildung 3.28:** Vergleich der Energien unterschiedlicher Bi-Nanostrukturen in Abhängigkeit vom Radius (Nanoröhren) bzw. von der Breite (Streifen) [93].

### Elektronische Eigenschaften der doppelwandigen Bi-Nanoröhren

Die Ergebnisse der Berechnungen der Bandstrukturen zeigen ausschließlich halbleitenden Charakter [93]. Für die doppelwandigen Röhren des *zigzag*-Typs zeigt sich unabhängig vom Radius eine direkte Bandlücke von 0,5 eV (Abbildung 3.29). Im Fall der *armchair*-Röhren liegt die berechnete indirekte Bandlücke im Bereich von 0,5 – 1,0 eV.



**Abbildung 3.29:** Berechnete Bandstruktur für eine (34,0)@(40,0)-DWBiNT [93].



### 3.6 Untersuchungen zur Synthese von $\text{Bi}_2\text{Q}_3$ -Nanoröhren ( $\text{Q} = \text{O}, \text{S}$ ) aus DWBiNTs

Im Folgenden soll geklärt werden, ob es möglich ist, andere bismuthaltige Nanoröhren aus DWBiNTs unter Erhalt der doppelwandigen Röhrenstruktur zu synthetisieren. Dabei war die Überlegung die doppelwandigen Bi-Nanoröhren, deren struktureller Aufbau und chemische Zusammensetzung (vgl. Kapitel 3.4 und 3.5) bekannt sind, als mögliche Template („Nano-Reaktionskammern“) bzw. Vorläuferverbindungen einzusetzen. Für erste Untersuchungen wurden hierfür als Zielverbindungen Bismut(III)-oxid ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) und Bismut(III)-sulfid ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) gewählt.

#### 3.6.1 Untersuchungen zur Synthese von Bismutoxid-Nanoröhren ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -NTs)

Bismutoxid ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) ist aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften ein häufig genutztes Material in der Technologie. Es findet beispielsweise Verwendung als Gassensor [101, 102], in optoelektronischen Bauteilen [103], als Material für Kathodenstrahlröhren [104] oder als Katalysator für die milde Oxidation von Kohlenwasserstoffen [105].

Als Grundlage für die Untersuchungen einer gezielten Oxidation zu  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Nanoröhren diente eine Arbeit von *Yang et al.* aus dem Jahr 2004, in welcher die Oxidation an einwandigen Bi-Nanoröhren gezeigt wurde [106]. Aus Langzeitversuchen (vgl. Kapitel 3.4.5) war bekannt, dass die doppelwandigen Bi-Nanoröhren bei Lagerung unter Laboratmosphäre einem fortschreitenden Oxidationsprozess unterliegen. Dies sollte für eine gezielte Umsetzung unter geeigneten Bedingungen, z. B. im Sauerstoffstrom, ausgenutzt werden.

#### Experimentelles

Die Oxidationen wurden in einem horizontalen Röhrenofen (Fa. *Linn High Therm GmbH*) im  $\text{O}_2$ -Strom (techn., *Air Liquide*) durchgeführt. Die Proben wurden hierzu jeweils in einem Quarzglasschiffchen (Länge ca. 6 cm, Breite ca. 1 cm) in der Mitte eines im Röhrenofen liegenden Quarzglasrohres platziert und im Sauerstoffstrom bei höheren Temperaturen oxidiert. Um strukturverändernde Schmelzerscheinungen aufgrund des sehr niedrigen Schmelzpunktes der DWBiNTs ( $\sim 265^\circ\text{C}$ ) ausschließen zu können, wurde in Voruntersuchungen der Einfluss der Reaktionstemperatur untersucht. Es zeigt sich, dass bei Temperaturen unterhalb von  $160^\circ\text{C}$  auch nach mehreren Tagen keine vollständige Umsetzung zum Oxid stattfindet. Röntgenpulverdiffraktogramme bestätigen, dass es sich um

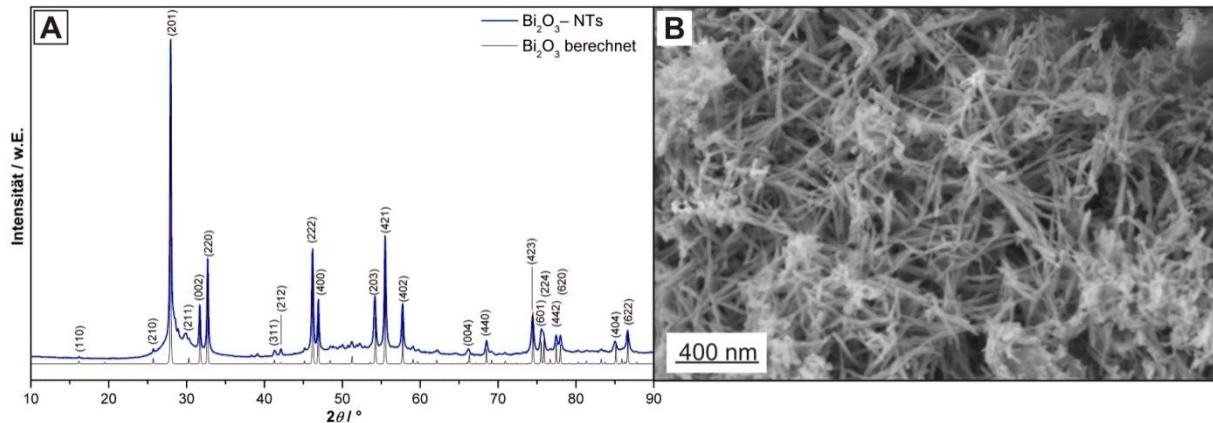
Gemische aus  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sowie nicht reagiertem Bismut handelt. Wird die Reaktion deutlich oberhalb von  $240\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt, lässt sich optisch eine schnelle Umsetzung innerhalb von wenigen Stunden beobachten (Farbwechsel von Schwarz nach Gelb). In REM-Untersuchungen werden bei diesen Proben blockartige, kompakte Strukturen von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  beobachtet. Aus diesen Beobachtungen und weiteren Temperaturuntersuchungen geht hervor, dass der optimale Temperaturbereich für eine sowohl zeiteffiziente als auch zerstörungsfreie Umsetzung der Röhrenstrukturen zwischen  $200$  und  $210\text{ }^\circ\text{C}$  liegt. Aufgrund dessen wurde für die Folgeexperimente eine Reaktionstemperatur von  $200\text{ }^\circ\text{C}$  und eine Einwaage von  $100\text{ mg}$  Röhren gewählt, wobei bereits nach wenigen Stunden Reaktionszeit ein feines gelbes Pulver (Abbildung 3.30) resultierte.



**Abbildung 3.30:** Fotografie des feinen, gelben Pulvers, welches nach sechsständiger Oxidation der doppelwandigen Bi-Nanoröhren im  $\text{O}_2$ -Strom ( $\vartheta = 200\text{ }^\circ\text{C}$ ) resultiert.

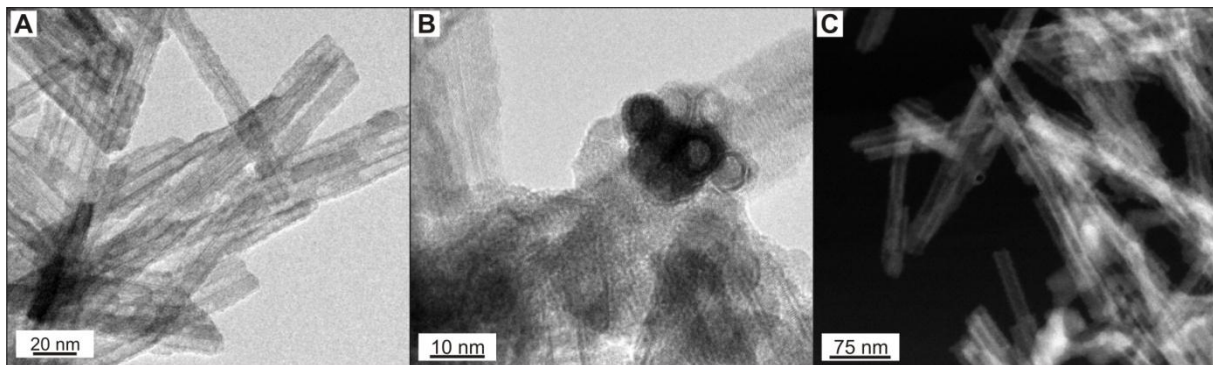
## Ergebnisse und Diskussion

Die röntgenographische Charakterisierung des intensiv gelben Pulvers zeigt, dass es sich um die  $\beta$ -Modifikation von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  handelt (Abbildung 3.31 A).



**Abbildung 3.31:** Eine repräsentative Probe von im  $\text{O}_2$ -Strom bei  $200^\circ\text{C}$  behandelten DWBi-Nanoröhren zeigt [A] im Röntgenpulverdiffraktogramm das Reflexmuster der  $\beta$ -Modifikation von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (PDF [27-50]) und [B] in REM-Untersuchungen die von DWBiNTs bekannten Faserstrukturen.

Die Elementaranalyse bestätigt die chemische Zusammensetzung von  $\text{Bi}:\text{O} = 1:1,5$  ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) und in REM-Untersuchungen zeigen sich die von den Bi-Nanoröhren bereits bekannten Faserstrukturen (Abbildung 3.31 B). Weiterführende Untersuchungen mittels TEM sowie HAADF-STEM zeigen ebenfalls den von den DWBiNTs bekannten doppelwandigen Röhrencharakter (Abbildung 3.32). Stickstoffphysisorptionsmessungen liefern für die spezifische Oberfläche einen Wert von  $\text{ca. } 30 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  (vgl. DWBiNTs =  $31 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ), was ein zusätzlicher Beweis für den Erhalt der Morphologie ist.

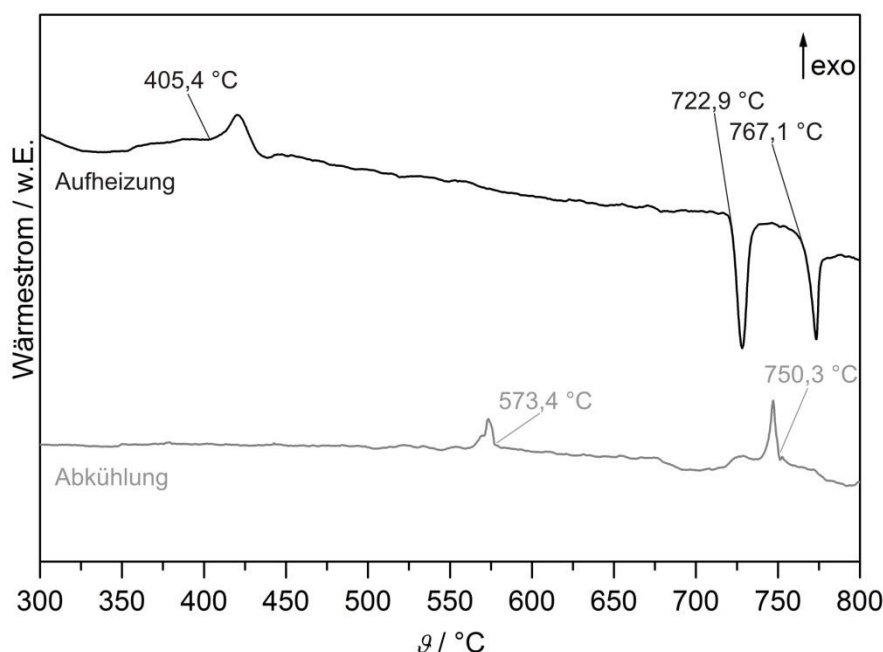


**Abbildung 3.32:** Die synthetisierten Faserstrukturen zeigen in [A, B] konventionellen Hellfeld-TEM- und [C] HAADF-STEM-Untersuchungen jeweils den von DWBiNTs bekannten doppelwandigen Röhrencharakter.

### Thermisches Verhalten der bismuthaltigen, oxidischen Nanoröhren

Das thermische Verhalten der Polymorphen von Bismut(III)-oxid oder auch Bismutsesquioxid ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) wurde bereits im Jahr 1979 von *Harwig* und *Gerards* intensiv untersucht [107]. Derzeit sind fünf Modifikationen von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  bekannt [108], von denen die bei Raumtemperatur thermodynamisch stabile Form die monokline  $\alpha$ -Phase ist. Diese geht bei einer Temperatur von  $729^\circ\text{C}$  in die kubische  $\delta$ -Phase über, welche ihrerseits bei  $824^\circ\text{C}$  schmilzt. Während der Abkühlung können hingegen drei metastabile Formen auftreten. Hierbei handelt es sich um die tetragonale  $\beta$ -Phase (Phasenumwandlung bei ca.  $650^\circ\text{C}$ ), die kubische  $\gamma$ -Phase sowie die orthorhombische  $\varepsilon$ -Phase. Sowohl die  $\beta$ -Phase als auch die  $\varepsilon$ -Phase gehen bei  $300^\circ\text{C}$  bzw.  $400^\circ\text{C}$  in die thermodynamisch stabile  $\alpha$ -Phase über, während die  $\gamma$ -Phase bei genügend schneller Abkühlung ebenfalls bis Raumtemperatur erhalten werden kann.

Da es bislang keine thermischen Messungen zu nanoskaligem  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  in Form von Röhren gibt, wurde das thermische Verhalten der synthetisierten, oxidischen Nanoröhren untersucht. Hierzu wurden ca. 50 mg der oxidierten DWBiNTs in eine DSC-Ampulle (Quarzglas) gefüllt und diese unter dynamischem Vakuum abgeschmolzen. Die DSC-Messung erfolgte von Raumtemperatur bis zu einer Temperatur von  $800^\circ\text{C}$  mit einer Aufheiz- bzw. Abkühlrate von  $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  und ist in Abbildung 3.33 dargestellt.



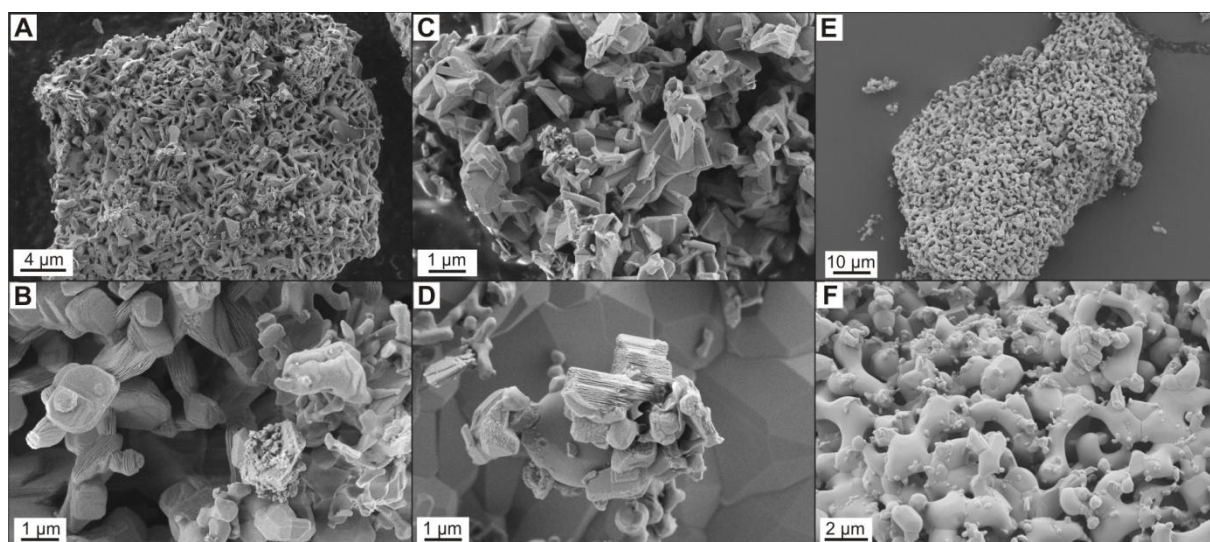
**Abbildung 3.33:** DSC-Messung der aus DWBiNTs durch Oxidation im  $\text{O}_2$ -Strom erhaltenen bismuthaltigen, oxidischen Nanoröhren (Aufheiz- bzw. Abkühlrate:  $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

Während der Aufheizung lassen sich neben einem exothermen Signal ( $\beta = 405\text{ °C}$ ), welches dem Phasenübergang der  $\beta$ -Phase in die  $\alpha$ -Phase zuzuordnen ist, oberhalb einer Temperatur von  $700\text{ °C}$  zwei endotherme Signale beobachten. Der erste, relativ breite endotherme Effekt bei ca.  $723\text{ °C}$  entspricht dem Phasenübergang der  $\alpha$ - in die  $\delta$ -Phase (Hochtemperaturphase, Literatur:  $729\text{ °C}$  [107]) und ist gefolgt von einem zweiten endothermen Signal bei ca.  $767\text{ °C}$ , welches dem Aufschmelzen der  $\delta$ -Phase zuzuordnen ist. Dieses Aufschmelzen ist gegenüber der Volumenprobe (engl. bulk) um ca.  $50\text{ K}$  erniedrigt, was auf die erhöhte Oberfläche der nanostrukturierten Probe zurückgeführt wird. In der entsprechenden Abkühlkurve sind zwei exotherme Signale zu beobachten. Der Peak bei  $750\text{ °C}$  zeigt das Erstarren der Schmelze, jener bei  $573\text{ °C}$  die Phasenumwandlung der  $\delta$ -Phase in eine der metastabilen Phasen von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Das Erstarren der Schmelze ist, im Vergleich zum bulk-Material, mit ca.  $77\text{ Grad}$  ebenfalls stark unterkühlt. In dem Temperaturbereich von  $20$  bis  $300\text{ °C}$  wurde innerhalb der DSC-Messung kein thermisches Signal beobachtet, weshalb dieser Bereich in der Abbildung nicht berücksichtigt ist.

Die röntgenographische Untersuchung der Probe nach beendeter DSC-Messung zeigt trotz der geringen Abkühlrate von  $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  ausschließlich scharfe Reflexe, welche der metastabilen  $\gamma$ -Phase zuzuordnen sind.

Weiterhin wurde die Temperaturbeständigkeit der Morphologie der oxidischen Nanostrukturen untersucht. Hierfür wurde im Anschluss an die DSC-Messungen eine weitere Probe von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Nanoröhren bei einer mittleren Temperatur von  $600\text{ °C}$  im Muffelofen über Nacht getempert und anschließend röntgenographisch charakterisiert. Das Reflexmuster dieser Probe kann der thermodynamisch stabilen  $\alpha$ -Modifikation (PDF [41-1449]) zugeordnet werden.

Ergänzend zu den bisherigen Charakterisierungsmethoden wurden an allen thermisch behandelten  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Proben REM-Untersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 3.34 zusammengestellt sind. Es lässt sich erkennen, dass die  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Probe, welche bei einer Temperatur von  $600\text{ °C}$  getempert wurde, in Form eckiger (facettierter), miteinander verwachsener Blöcke vorliegt (Abbildung 3.34 A – D). Bei höherer Vergrößerung zeigen diese Blöcke zudem eine gewisse Feinstruktur in Gestalt von aus Plättchen aufgebauten Schichtpaketen (Abbildung 3.34 D). Die Probe, welche mittels DSC-Messung (bis  $800\text{ °C}$ ) untersucht wurde, zeigt hingegen deutliche Anzeichen eines Aufschmelzens und Wiedererstarrens. So können ebenfalls stark agglomerierte bzw. miteinander verschmolzene Strukturen beobachtet werden, deren Kanten und Ecken vollständig abgerundet sind (Abbildung 3.34 E, F).



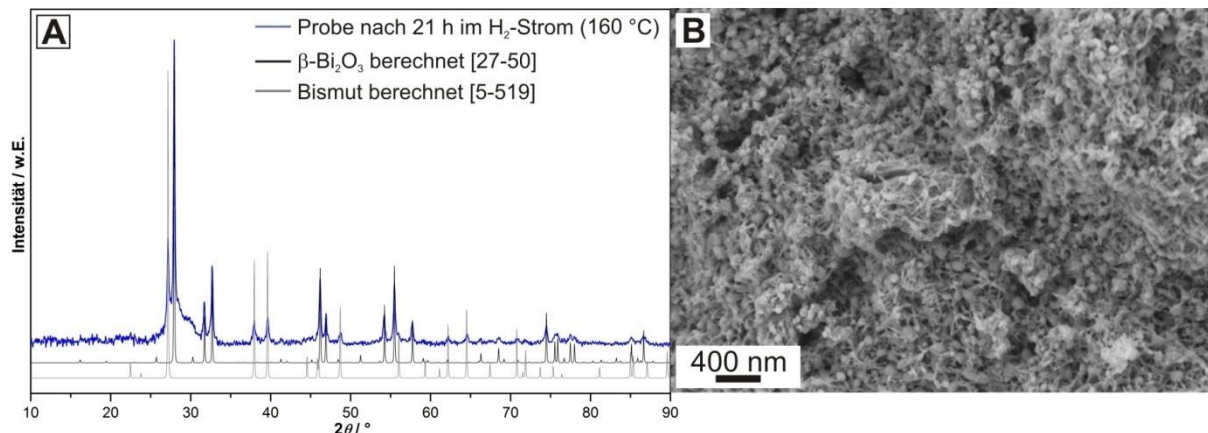
**Abbildung 3.34:** REM-Abbildungen der bismuthaltigen, oxidischen Nanostrukturen nach [A – D] Temperung im Muffelofen bei 600 °C über Nacht und [E, F] DSC-Messung bis 800 °C mit einer Aufheizrate von 10 K·min<sup>-1</sup>.

### Untersuchungen zur Reduktion der bismuthaltigen, oxidischen Nanoröhren im Wasserstoff-Strom

Um eine Aussage treffen zu können, ob die milde Oxidation der DWBiNTs hin zu bismuthaltigen, oxidischen Nanoröhren reversibel ist, wurde versucht, mit dem gleichen Aufbau der Apparatur unter Wechsel der Gasart die Nanostrukturen im Wasserstoff-Strom zu reduzieren. Hierzu wurde eine frisch synthetisierte oxidischer Nanoröhren (ca. 50 mg) in einem Quarzglasschiffchen für mehrere Stunden bei 160 °C in einem horizontalen Röhrenofen im H<sub>2</sub>-Strom (Wasserstoff 5.0, 99,999 %, *Air Liquide*) umgesetzt. Die Reaktion wurde röntgenographisch sowie optisch durch Sichtung der Probe verfolgt. Innerhalb von ca. 21 Stunden änderte sich die Farbe der Probe von einem anfangs intensiven Gelb hin zu einem Graugelb. Für die röntgenographische Kontrolle wurde die Reaktion nach jeweils sieben Stunden unterbrochen, die Apparatur im Argonstrom auf Raumtemperatur abgekühlt und eine kleine Menge für die Charakterisierung entnommen. In Abbildung 3.35 sind die röntgenographischen und elektronenmikroskopischen Ergebnisse nach insgesamt 21 Stunden Reaktionszeit dargestellt. Anhand des Röntgenpulverdiffraktogramms kann festgestellt werden, dass auch nach 21 Stunden im Wasserstoff-Strom kein vollständiger Umsatz stattgefunden hat. Vielmehr liegt eine Mischung aus  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PDF [27-50]) und rhomboedrischem Bismut (PDF [5-519]) vor (Abbildung 3.35 A). In REM-Untersuchungen zeigen sich eine Vielzahl der bekannten faserartigen Nanostrukturen, welche jedoch mit ebenso vielen Schmelzkugeln (Größen < 100 nm) miteinander verklebt erscheinen. Trotz



unvollständiger Reaktion wurden die Untersuchungen an dieser Stelle eingestellt, da anhand dieser Befunde eine zerstörungsfreie milde Reduktion der oxidischen Nanoröhren im  $H_2$ -Strom als wenig sinnvoll erachtet wurde.



**Abbildung 3.35:** Repräsentative Probe des Versuches einer zerstörungsfreien, reversiblen und milden Reduktion von  $Bi_2O_3$ -NTs zeigt [A] im Röntgenpulverdiffraktogramm eine Mischung aus  $\beta$ - $Bi_2O_3$  (PDF [27-50]) und Bismut (PDF [5-519]) sowie [B] in REM-Untersuchungen durch Schmelzkugeln miteinander stark verklebte, faserartige Strukturen.

### 3.6.2 Untersuchungen zur Synthese von Bismutsulfid-Nanoröhren ( $Bi_2S_3$ -NTs)

Bismutsulfid ( $Bi_2S_3$ ) ist ein halbleitendes Material mit einer Bandlücke zwischen 1,3 und 1,7 eV [109, 110]. Dünne Filme von  $Bi_2S_3$ , deren Bandlücke gezielt eingestellt werden kann, fanden bereits Anwendung in optoelektronischen Bauteilen wie beispielsweise Photodioden-Arrays [111, 112].

Im Rahmen dieser Arbeit lag der Fokus im Fall von  $Bi_2S_3$  auf der Klärung der Frage, ob die Synthese von (doppelwandigen)  $Bi_2S_3$ -Nanoröhren auf dem Weg der Niedertemperaturtransformation nanostrukturierter Festkörperprecursoren (z. B. DWBiNTs) mittels milder Sulfidierung generell möglich ist. Grundlage für die folgenden Untersuchungen waren Ergebnisse der Synthese von  $Bi_2S_3$ -Nanoröhren über Gasphasenabscheidung bei höheren Temperaturen [113] sowie der Synthese mehrwandiger Wolframdisulfid-Nanoröhren [114, 115].

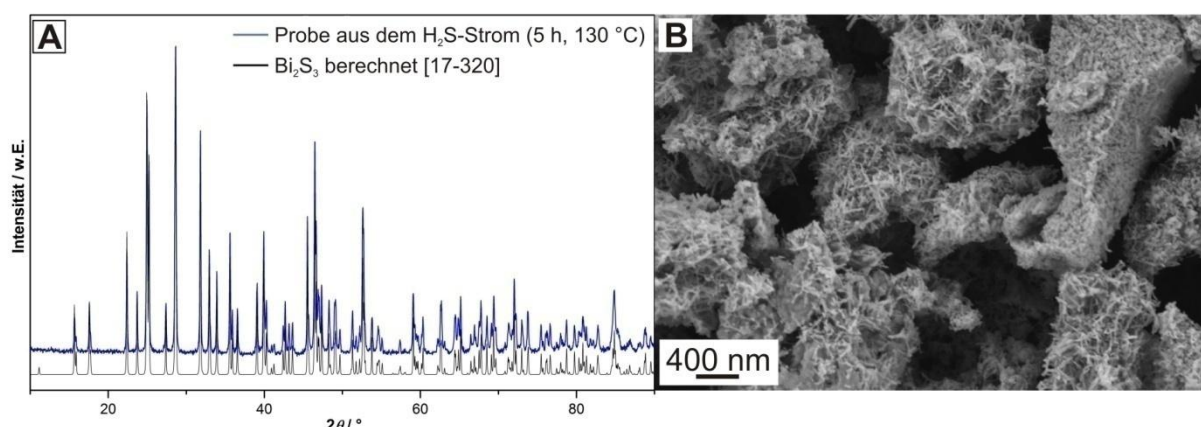
### Experimentelles

Die Untersuchungen zur Sulfidierung der DWBiNTs wurden in einem horizontalen Röhrenofen (Fa. *Linn High Therm GmbH*) im  $H_2S$ -Strom (Schwefelwasserstoff 2.0, 99,0 %, *Air Liquide*) durchgeführt. Die Proben wurden hierzu jeweils in einem Quarzglasschiffchen (Länge ca. 6 cm, Breite ca. 1 cm) in der Mitte des eines im Röhrenofen liegenden Quarzrohres

platziert und im Schwefelwasserstoffstrom beginnend bei 50 °C für 15 Stunden belassen. Die Synthese wurde röntgenographisch sowie optisch, durch Sichtung der Probe, verfolgt. Für die röntgenographische Kontrolle wurde die Reaktion nach jeweils fünf Stunden unterbrochen, die Apparatur im Argonstrom auf Raumtemperatur abgekühlt und eine kleine Menge zur Probenpräparation entnommen. Nach 15 Stunden Reaktionszeit bei 50 °C zeigte sich anhand der Röntgenpulverdiffraktogramme keine Umsetzung, weshalb die Reaktionstemperatur für weitere fünf Stunden auf 100 °C und schlussendlich auf 130 °C erhöht wurde.

## Ergebnisse und Diskussion

Anhand des in Abbildung 3.36 A gezeigten Röntgenpulverdiffraktogramms kann ein vollständiger Umsatz der DWBiNTs nach fünf Stunden im H<sub>2</sub>S-Strom bei 130 °C zu Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> beobachtet werden.



**Abbildung 3.36:** Repräsentative Probe von DWBiNTs zeigt nach fünf Stunden im H<sub>2</sub>S-Strom (130 °C) [A] im Röntgenpulverdiffraktogramm das Reflexmuster von Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (PDF [17-320]) und [B] in REM-Untersuchungen faserartige Strukturen.

In REM-Untersuchungen finden sich neben kompaktem Material geringe Anteile faserartiger Strukturen, was auf die Existenz von Nanoröhren hindeutet. TEM-Untersuchungen an diesem Material zeigen lediglich miteinander verklebte bänderartige Strukturen. Röhren sind nicht beobachtet worden.



### 3.7 Zur Anwendung von $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Nanoröhren als potentieller Gassensor

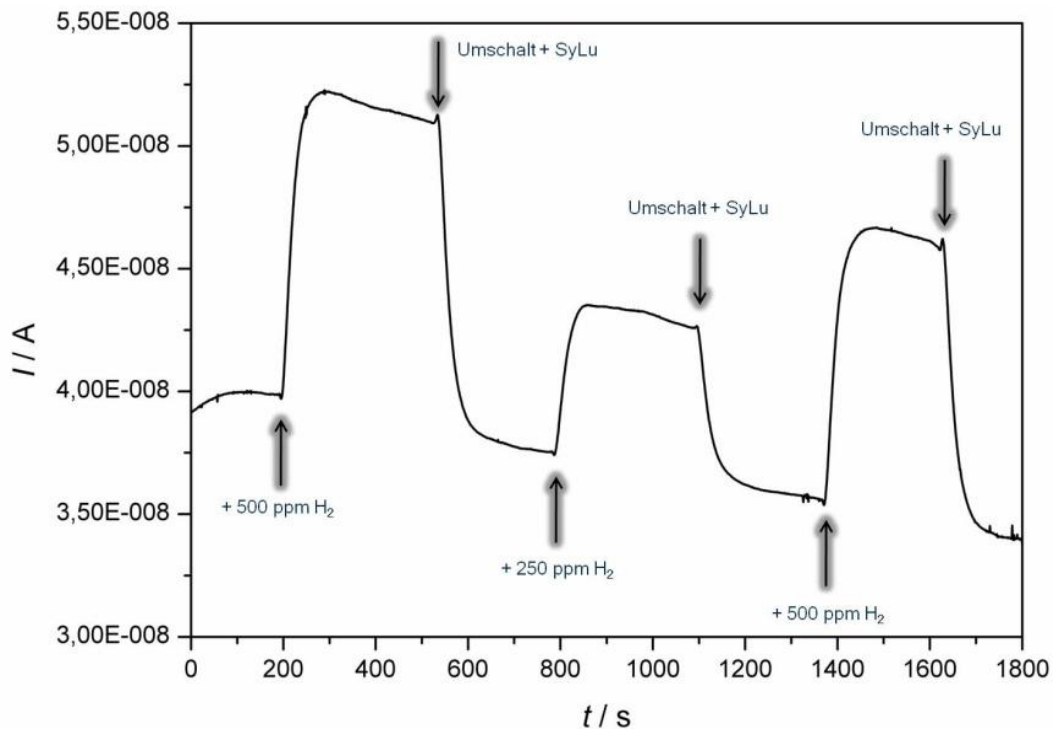
#### 3.7.1 Motivation

Verschiedene Beispiele zeigen, dass mit der Verwendung von Nanomaterialien in der Sensorik aufgrund der vergrößerten Oberfläche des Nanomaterials gegenüber dem bulk-Material neuartige Wechselwirkungen zwischen Analyt und sensitiver Schicht auftreten, welche einen positiven Einfluss auf das Ansprechverhalten (Sensitivität) und die Selektivität des Sensors nehmen.

Erste gassensorische Untersuchungen wurden hierzu an einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren zur Detektion von Ammoniak [116] bzw. organischen Lösungsmitteldämpfen [117] unternommen. Nanostäbe aus  $\text{Co}_3\text{O}_4$  zeigen eine sehr gute Sensitivität gegenüber CO [118]. Kompositmaterialien, bestehend aus auf  $\text{V}_2\text{O}_5$ -Nanoröhren aufgetragenen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Nanopartikeln, sprechen selektiv auf Ethanoldämpfe an [119]. Beispiele von Nanomaterialien für potentielle resistive Wasserstoffsensoren sind Zirkoniumhydrogenphosphathydrat, Antimonoxidhydrat und Zeolithe aufgrund ihrer Protonenleitfähigkeit [120]. Weitere Materialien sind Komposite aus  $\text{Au}/\text{Nb}_2\text{O}_5$  [121], Palladium in Form von Nanodrähten und Nanoröhren [122, 123] sowie Nanodrähte aus Kupfer(II)-oxid [124] und Zinkoxid [125]. Bismutoxidhaltige Nanopartikel wurden im Hinblick auf ihre Sensitivität gegenüber Kohlenstoffmonoxid [126, 127] bzw. Stickstoffmonoxid [128] charakterisiert.

Die entscheidenden Prozesse, welche die gassensorischen Eigenschaften eines Sensors beeinflussen, sind die Adsorption von Molekülen an das halbleitende Sensormaterial, intrinsische und extrinsische Defekte im Sensormaterial aufgrund katalytischer Reaktionen sowie die Diffusion von Molekülen im Sensormaterial. Besonderen Einfluss auf die Sensitivität des Sensormaterials haben Morphologie, Oberflächenbeschaffenheit, Korngrößenverteilung und Struktur des verwendeten Materials.

Innerhalb der vorliegenden Arbeit wurden zusammen mit dem Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg (KSI Meinsberg) die gassensorischen Eigenschaften von Bismutoxid-Nanoröhren ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -NTs) im Hinblick auf die Empfindlichkeit gegenüber Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) und Kohlenstoffmonoxid (CO) untersucht. In Voruntersuchungen zeigte sich neben einer geringen Sensitivität gegenüber Kohlenstoffmonoxid eine vergleichsweise hohe Wasserstoff-Sensitivität. In Abbildung 3.37 ist das beobachtete Verhalten des elektrischen Widerstands von der Gaskonzentration des Prüfgases ( $\text{H}_2$ ) dargestellt.

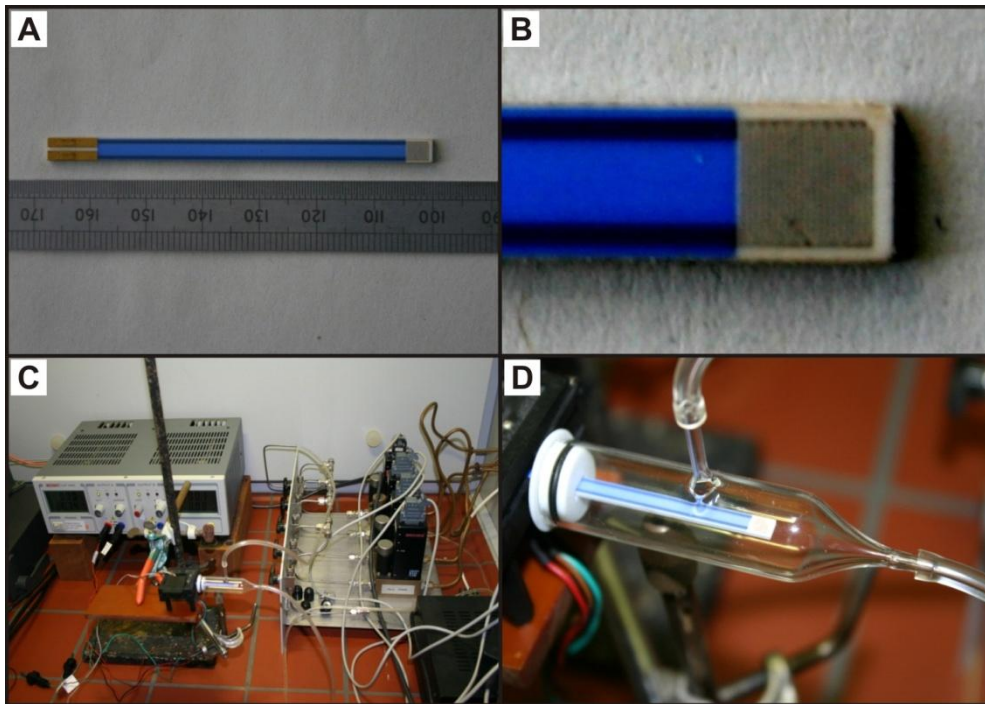


**Abbildung 3.37:** Ergebnis der Voruntersuchungen zum gassensorischen Verhalten von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Nanoröhren. Zu beobachten ist eine Abhängigkeit des elektrischen Widerstands von der Gaskonzentration des Prüfgases ( $\text{H}_2$ ) in synthetischer Luft (SyLu).

Um die beobachtete Wasserstoff-Sensitivität quantifizieren zu können und Hinweise für eine geeignete Sensorpräparation zu finden, sollten die aus den Voruntersuchungen gewonnenen Ergebnisse hinsichtlich ihrer Reproduzierbarkeit untersucht werden.

### 3.7.2 Experimentelles

Als Sensorträgermaterial fanden mit Platinbahnen und Glasisolierungen beschichtete Aluminiumoxidsubstrate (Abmessungen: Länge x Breite x Höhe = 69 mm x 4 mm x 1 mm) Anwendung (Abbildung 3.38 A, B). Die Platinbahnen (Interdigitalstrukturen) wurden am KSI Meinsberg mittels Siebdruckverfahren auf die Substrate aufgebracht. Im Vorfeld jeder Messung erfolgte eine Kalibrierung des verwendeten Sensorsubstrates im Temperaturbereich zwischen 200 und 600 °C. Hierzu wurde die Temperatur des Sensorkopfes eines unbeschichteten Sensors an ruhender Luft mittels eines Pyrometers gemessen, die entsprechende Heizspannung eingestellt und ca. 15 Minuten gewartet, bis der Heizstrom konstant blieb. Zusätzlich zu den synthetisierten  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Nanoröhren (vgl. Kapitel 3.6) wurde als Referenzmaterial kommerzielles  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Reinheit 99,8 %, *Chempur*, mittlere Korngröße  $\approx 5\mu\text{m}$ ) untersucht.



**Abbildung 3.38:** [A, B] Sensorsubstrat mit Interdigitalstruktur (Kammstruktur) und Heizkontakten; [C] Ausschnitt des Versuchsaufbau am KSI Meinsberg: Gasmischstand mit Mass-Flow-Controllern (rechts), Labornetzgerät und Digitalmultimeter zur Heizspannungs- und Heizstrommessung (hinten links); [D] kontaktiertes Sensorsubstrat mit Glasabdeckung inkl. Ein- und Auslass für das Gasgemisch.

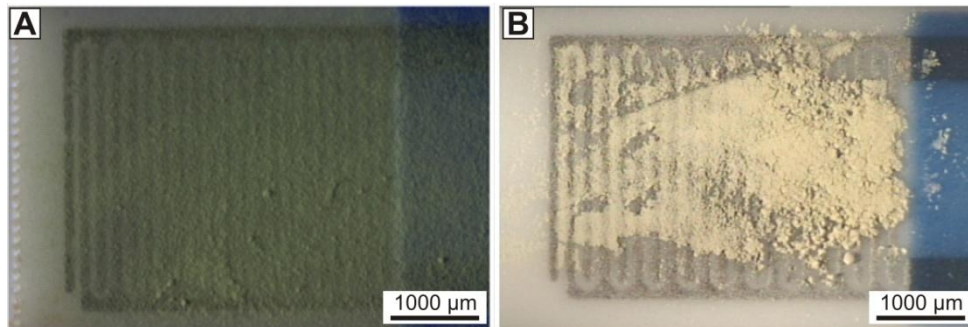
Zum Aufbringen der unterschiedlichen  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Proben auf die Substrate wurden zwei verschiedene Präparationsmethoden verwendet:

- Auftropfen von, in absolutem Ethanol, suspendierten Partikeln
- und
- Aufbringen von Partikeln in trockener Form mittels Spatel/Pinsel.

Für die Auftragung in Form einer Suspension wurden Partikel mittels Ultraschallbad in absolutem Ethanol suspendiert, die Probe tropfenweise auf die Interdigitalstruktur aufgebracht und kurz abgewartet, bis das Ethanol verdunstet war. Auf diese Weise konnte eine sehr homogene Partikelschicht erzielt werden. Die aufgetragene Trockenmasse an Nanoröhren wurde mittels Differenzwägung ermittelt und betrug durchschnittlich 0,2 mg.

Für die Methode der trockenen Aufbringung wurde das Pulver mit einem Spatel auf die Interdigitalstruktur gestreut, mit einem Pinsel breitgestrichen und mit dem Spatel leicht angedrückt. Dabei wurde darauf geachtet, dass eine dünne, gleichmäßige Schicht des Pulvers haften blieb. Die aufgetragene Masse wurde mittels Differenzwägung ermittelt und betrug durchschnittlich 0,5 mg. Abbildung 3.39 zeigt zwei Substrate, auf welche nach beiden

beschriebenen Methoden kommerzielles  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Abbildung 3.39 A) und  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Nanoröhren (Abbildung 3.39 B) aufgebracht wurden.



**Abbildung 3.39:** Auf die Interdigitalstruktur aufgetragene [A] kommerzielle  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Probe in absolutem Ethanol suspendiert und [B] oxidische Nanoröhren trocken jeweils nach gassensorischer Messung.

Für die folgenden gassensorischen Untersuchungen wurde die trockene Präparationsmethode eingesetzt, da auf diesem Weg keine zusätzlichen organischen Verunreinigungen während der Präparation eingebracht werden sowie die Bildung evtl. organischer Artefakte während der Messung vermieden wird.

Die Impedanz- und Gleichstromwiderstandsmessungen wurden mit der elektrochemischen Workstation IM 6e (Fa. *Zahner*) aufgenommen. Zur Impedanzwandlung des Eingangssignals wurde ein Vorverstärker eingesetzt. Der mit einer  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Probe beschichtete Sensor wurde im Reaktor (Abbildung 3.38 D) gasdicht eingesetzt. Mithilfe des Gasmischstandes wurden über vier Mass-Flow-Controller (Fa. *Brooks*) synthetische Luft („SyLu“, 20,5 Vol.-% Sauerstoff in Stickstoff), Stickstoff (99,9999 Vol.-%), Wasserstoff (1029 Vol.ppm in Stickstoff) und Kohlenstoffmonoxid (1992 Vol.ppm in Stickstoff) gemischt. Die Heizspannung wurde mit einem Labornetzgerät VLP 2403 (Fa. *Voltcraft*) eingestellt. Mit zwei Digitalmultimetern (Fa. *Keithley*) wurden Heizspannung und Heizstromstärke gemessen. Zur Charakterisierung der Gassensitivität der  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Nanoröhren wurden die in Tabelle 3.8 aufgeführten Parameter variiert.

**Tabelle 3.8:** Parameter der Impedanz- und Gleichstromwiderstandsmessungen.

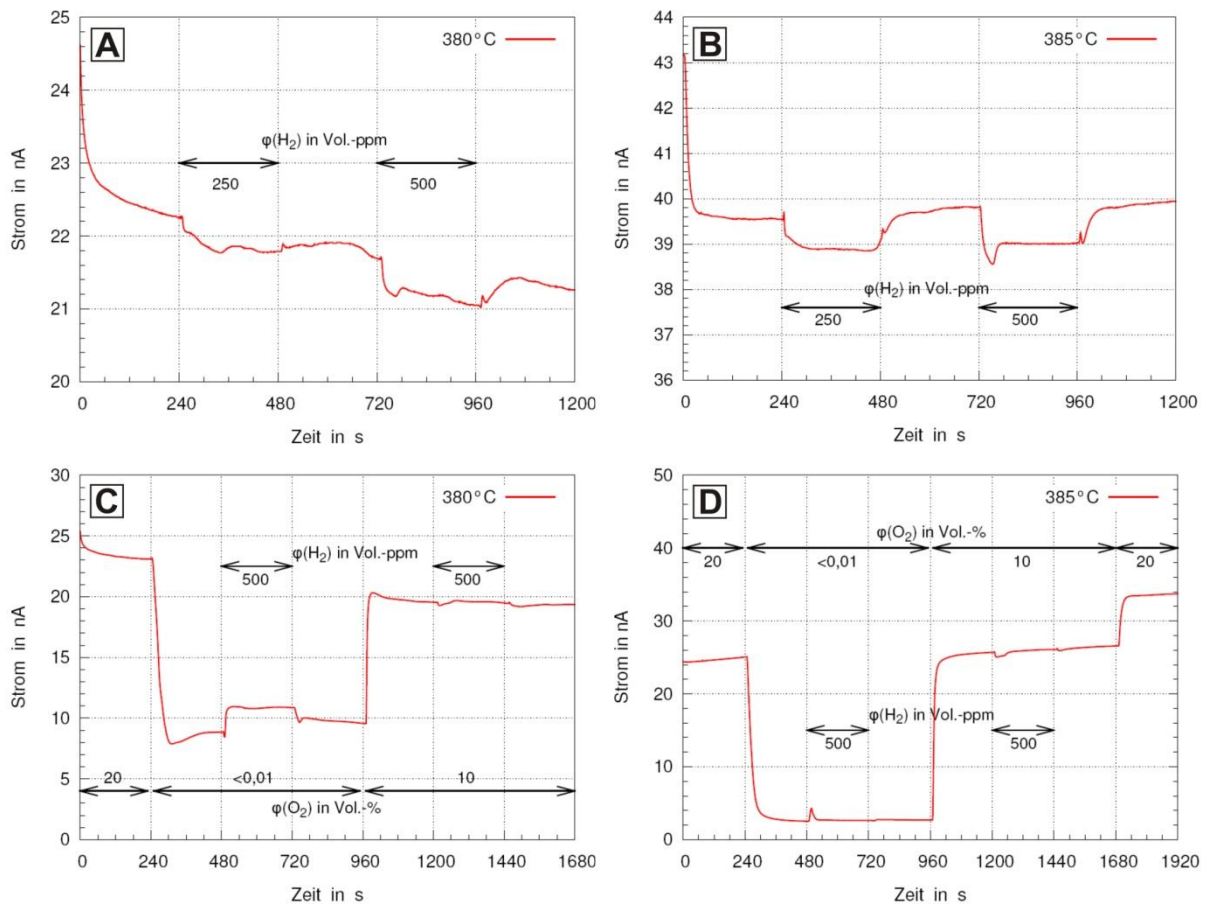
Parameter	Werte
Sensortemperatur	Raumtemperatur, 300 °C, 380 °C
Prüfgas	H <sub>2</sub> und CO
Prüfgaskonzentration	0, 250, 500 ppm
Sensorpräparation	trocken
O <sub>2</sub> -Gehalt des Trägergases	0 – 20 Vol.-%
Volumenstrom des Trägergases	30 ml·min <sup>-1</sup> (konstant)
Messspannung	50 mV (konstant)
Frequenzbereich der Impedanzmessung	1 Hz – 1 MHz

### 3.7.3 Ergebnisse und Diskussion

#### H<sub>2</sub>-Sensitivität

In Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration in der synthetischen Luft (SyLu) wurden Leitfähigkeitsmessungen an Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanoröhren und an kommerziell erhältlichem mikrokristallinen Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durchgeführt. Die Wasserstoffabhängigkeit wurde dabei jeweils bei einer Sauerstoffkonzentration von < 0,01 Vol.-% und 10 Vol.-% gemessen. Die Temperatur lag während der Messung im Bereich von 380 – 385 °C. Beide Proben wurden mittels Trockenpräparation auf das Sensorsubstrat aufgebracht.

In Abbildung 3.40 sind die entsprechenden Strom-Zeit-Diagramme von Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanoröhren und kristallinem Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver bei unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen, sowie einem O<sub>2</sub>-Gehalt von 10 Vol.-% dargestellt. Es zeigt sich in allen Fällen eine vergleichsweise geringe Wasserstoffsensitivität.



**Abbildung 3.40:** H<sub>2</sub>-Sensitivität von [A] Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanoröhren (Temperatur: 380 °C; O<sub>2</sub>-Gehalt: 10 Vol.-%); [B] Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bulk-Material (Temperatur: 385 °C; O<sub>2</sub>-Gehalt: 10 Vol.-%); [C] Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanoröhren (Temperatur: 380 °C; verschiedene O<sub>2</sub>-Gehalte); [D] mikrokristallines Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver (Temperatur: 385 °C; verschiedene O<sub>2</sub>-Gehalte).

Die Strom-Zeit-Kurve des mikrokristallinen Materials besitzt ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis als die der Nanoröhren. Grund hierfür könnte der vergleichsweise lose Kontakt der Nanoröhren mit der Substratoberfläche sein. Das mikrokristalline Material schien besser auf dem Substrat fixiert, so dass sich die Leitfähigkeitsverhältnisse während der Messung kaum ändern. Unter Umständen müsste für weitere Untersuchungen der Nanoröhren die Möglichkeit der Verwendung eines Haftvermittlers (Herstellung einer Paste) untersucht werden.

Während die Nanoröhren bei niedrigem Sauerstoffgehalt (< 0,01 Vol.-%) eine Wasserstoffsensitivität zeigen, ist dieser Effekt bei höherem Sauerstoffgehalt (10 Vol.-%) vergleichsweise minimal (Abbildung 3.40 C). Eine Ursache könnte die Reaktionsatmosphäre gewesen sein. Zum einen befanden sich die Nanoröhren in einer reduzierenden Umgebung, womit eine evtl. partielle Reduktion der Nanoröhren nicht ausgeschlossen werden kann und zum anderen befanden sich die Nanoröhren vom Zeitpunkt der Sensorpräparation bis zur

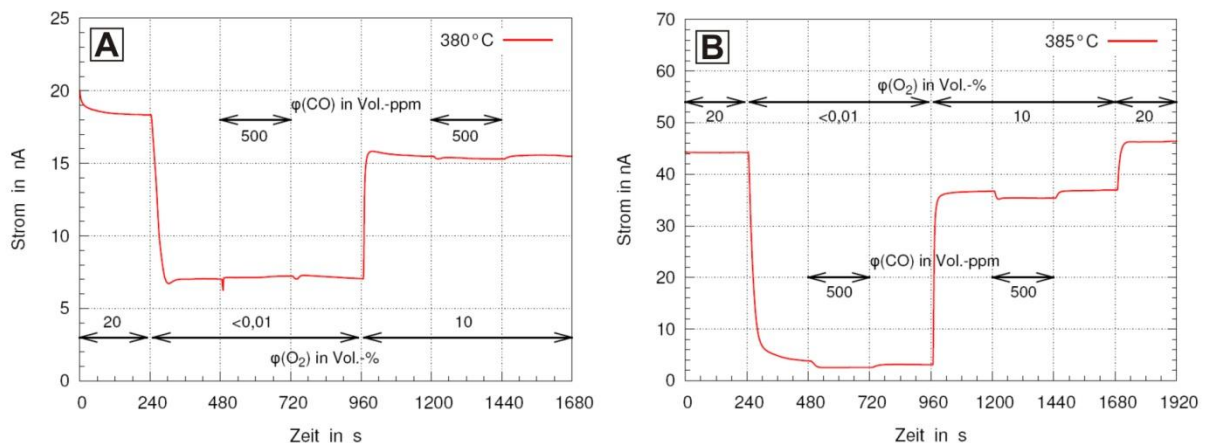


Aufnahme der Messung ausschließlich in oxidierender Atmosphäre ( $10 \text{ Vol.-%} < \text{O}_2 < 20,5 \text{ Vol.-%}$ ). Obwohl vergleichbar präpariert und in gleicher Atmosphäre gehandhabt, kann dieser Effekt beim mikrokristallinen  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  nicht beobachtet werden.

### CO-Sensitivität

Analog zu den Messungen der Wasserstoffsensitivität wurden Leitfähigkeitsmessungen zur Untersuchung der Sensitivität von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  gegenüber Kohlenmonoxid (CO) durchgeführt. Hierfür wurden die Sensorsubstrate ebenfalls durch die Methode der Trockenpräparation hergestellt.

Abbildung 3.41 zeigt die gemessenen Strom-Zeit-Diagramme. Während  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Nanoröhren keine Sensitivität gegen CO zeigen, kann bei mikrokristallinem  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  eine CO-Sensitivität ( $\text{O}_2$ -Gehalt von  $10 \text{ Vol.-%}$  bzw.  $\text{N}_2$ -Atmosphäre ( $\text{O}_2$ -Gehalt  $< 0,01 \text{ Vol.-%}$ )) beobachtet werden. Diese Ergebnisse können auch in mehreren Messreihen bestätigt werden.



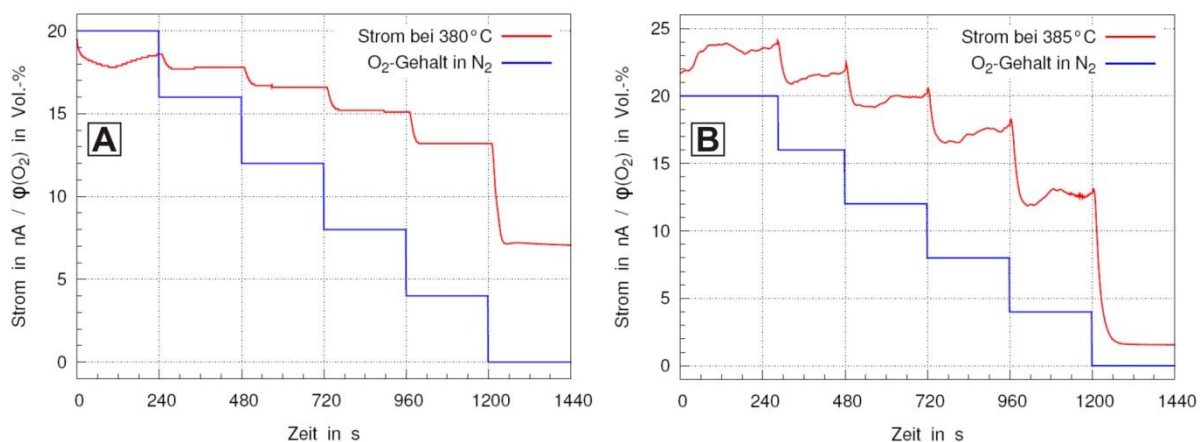
**Abbildung 3.41:** Einfluss der CO-Konzentration bei unterschiedlichen  $\text{O}_2$ -Konzentrationen auf die Leitfähigkeit von [A]  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Nanoröhren bei  $380^\circ\text{C}$  und [B] mikrokristallinem  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  bei  $385^\circ\text{C}$ .

Dieses signifikant unterschiedliche Verhalten könnte durch die unterschiedlichen Modifikationen des untersuchten  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  begründet werden. Das verwendete mikrokristalline Material liegt unterhalb  $729^\circ\text{C}$  in der  $\alpha$ -Modifikation vor, während die untersuchten Nanoröhren die  $\beta$ -Modifikation aufweisen. Es liegt die Vermutung nahe, dass in der Struktur der  $\alpha$ -Modifikation potentielle Adsorptionsstellen für CO vorhanden sind, welche in der  $\beta$ -Modifikation fehlen. Ein vergleichbares Phänomen zeigten bereits gassensorische Untersuchungen an bismutoxidhaltigen Nanopartikeln gegenüber NO [120]. Im vorliegenden

Fall der  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -NTs konnte die Hypothese der potentiellen Adsorptionsstellen bislang experimentell nicht verifiziert werden, da die Nanoröhren mit der Phasenumwandlung von der  $\beta$ - in die  $\alpha$ -Modifikation ihre Röhrenstruktur verlieren. Untersuchungen zu mikrokristallinem  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  in der  $\beta$ -Modifikation sind Gegenstand zukünftiger Untersuchungen am KSI Meinsberg.

### **$\text{O}_2$ -Sensitivität**

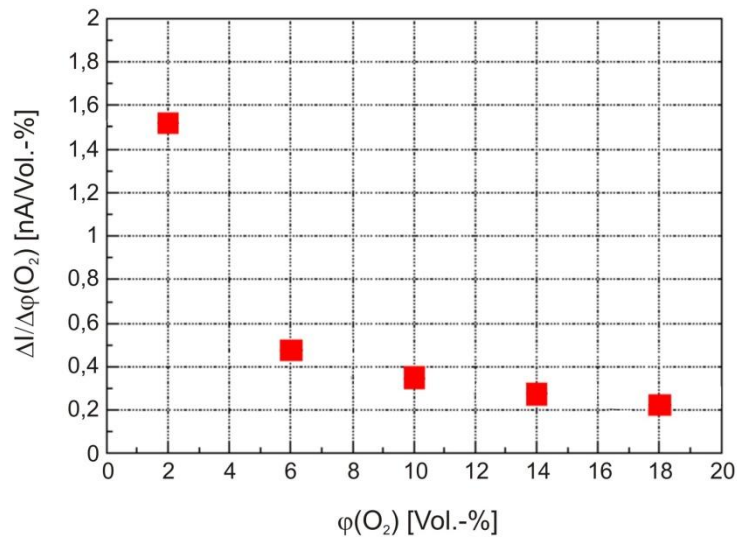
Aus den bisherigen Ergebnissen der Sensitivitätsuntersuchungen ist deutlich zu erkennen, dass  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Nanoröhren und mikrokristallines Material) nicht nur auf Spuren reduzierender Gase ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ) anspricht, sondern zudem sehr deutlich auf Änderungen des  $\text{O}_2$ -Partialdruckes reagiert. Um eine Quantifizierung dieses Phänomens vornehmen zu können, wurden Leitfähigkeitsuntersuchungen in synthetischer Luft mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt durchgeführt. In Abbildung 3.42 sind die wesentlichen Ergebnisse dieser Messungen dargestellt.



**Abbildung 3.42:** Einfluss der  $\text{O}_2$ -Konzentration auf die Leitfähigkeit der [A]  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Nanoröhren bei  $380^\circ\text{C}$  und [B] des mikrokristallinen Materials bei  $385^\circ\text{C}$ .

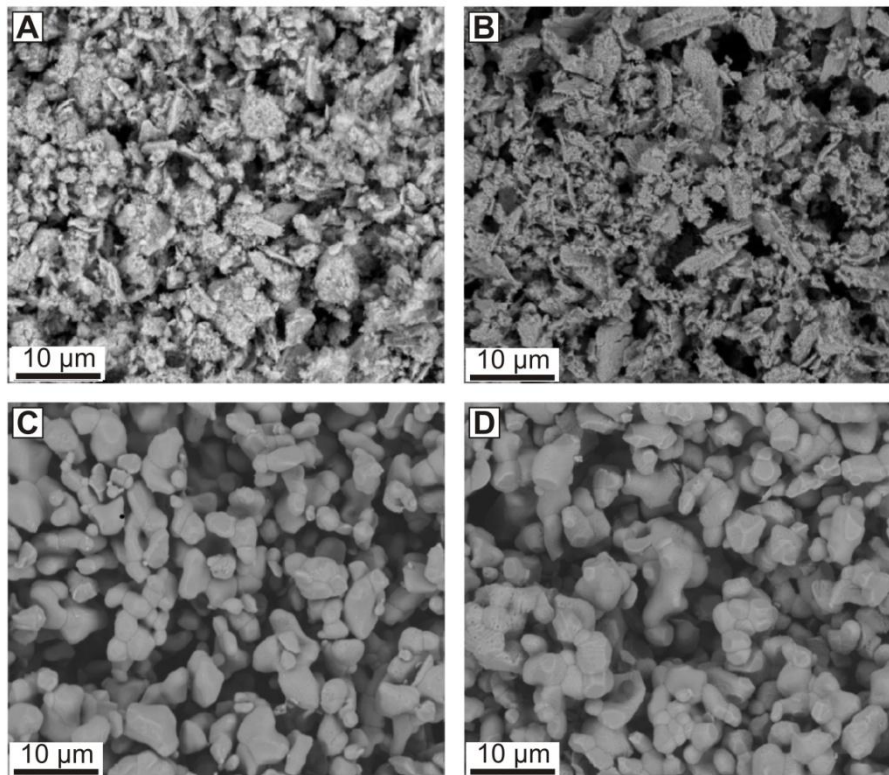
Bei stufenweiser Verminderung der  $\text{O}_2$ -Konzentration vermindert sich sowohl für die Nanoröhren als auch für das mikrokristalline Material die elektrische Leitfähigkeit überproportional. Dabei weisen die Nanoröhren im direkten Vergleich ein wesentlich besseres Ansprechverhalten sowie eine schnellere Signaleinstellung in Form wohl definierter Stufen auf. Am Beispiel der Nanoröhren ist dieser Zusammenhang in Abbildung 3.43 verdeutlicht, wobei sich zwischen Konzentrationsänderung und Messsignal ein exponentieller Zusammenhang abzeichnet.





**Abbildung 3.42:** Abhängigkeit der Pulverleitfähigkeit der  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Nanoröhren vom Sauerstoffpartialdruck ( $\phi(\text{O}_2)$ ) bei einem konstanten Volumenstrom von  $30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  und einer Temperatur von  $380^\circ\text{C}$ .

Um Aussagen über mögliche Veränderungen in der Probenbeschaffenheit (Partikelmorphologie) während der gassensorischen Messungen treffen zu können, wurden REM-Abbildungen der Sensorsubstrate gemacht, welche in Abbildung 3.43 gegenübergestellt sind. Die Nanoröhren liegen vor und nach der gassensorischen Messung (bei  $380^\circ\text{C}$ ) in Form größerer, in sich feinstrukturierter Agglomerate mit einer Größe von  $< 10 \mu\text{m}$  vor (Abbildung 3.43 A, B). Somit zeigt sich, dass die Nanoröhren unter den Messbedingungen im gewählten Temperaturbereich von  $380 - 385^\circ\text{C}$  stabil sind, was gut mit den DSC-Untersuchungen korreliert (vgl. Kapitel 3.6.1). Im Gegensatz dazu zeigt das mikrokristalline Material Partikel mit sehr glatten Oberflächen und Größen deutlich  $> 10 \mu\text{m}$ , wobei diese nach der gassensorischen Messung teilweise miteinander verschmolzen sind (Abbildung 3.43 C, D). Eine Feinstruktur, wie im Fall der Nanoröhren, ist nicht erkennbar.



**Abbildung 3.43:** REM-Abbildungen der Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nanoröhren [A] vor und [B] nach sowie des mikrokristallinen Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Materials [C] vor und [D] nach der gassensorischen Messung.

### 3.8 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde die erfolgreiche, neuartige Synthese doppelwandiger Bismut-Nanoröhren (DWBiNTs) durch Umsetzung von Bismutmonoiodid mit *n*-Butyllithium sowie deren umfangreiche röntgenographische, chemische und elektronenmikroskopische Charakterisierung beschrieben.

Für intensive Untersuchungen der milden Reduktion im Sinne einer heterogenen fest-flüssig Reaktion für die Synthese der DWBiNTs waren große Mengen BiI erforderlich. Hierzu wurde im Vorfeld ein zweistufiger Temperungsprozess von 1:1-Gemischen der Elemente Bismut und Iod – als Tablette gepresst – entwickelt, welcher den Zugang zu röntgenographisch phasenreinem Bismutmonoiodid in der  $\beta$ -Modifikation im Multigramm-Maßstab ermöglichte. Es konnte dabei gezeigt werden, dass die Phasenbildung von BiI begünstigt ist, wenn Temperaturgradienten während der Synthese vermieden wurden. Hierzu fanden die Reaktionen in einem eigens für diese Umsetzung angefertigten Aluminiumblock-Ofen statt. Zudem war es für die Phasenbildung förderlich, die bei 240 °C vorreagierten Proben vor der einwöchigen Temperung bei 285 °C nochmals durch Vermahlen zu homogenisieren und erneut zu Tabletten zu pressen.

Bei Versuchen der Synthese von Verbindungen des Typs  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{I}$ , durch Dotierung von BiI mit Antimon, resultierte überraschend das ansonsten schwer zugängliche bismutreiche Subdiodid  $\text{Bi}_9\text{I}_2$ . Dieses konnte ebenso ohne Verwendung von Antimon erstmalig im Multigramm-Maßstab synthetisiert werden. Die Verbindung zeigt gegenüber BiI in ihrer Kristallstruktur wesentlich größere vorgeprägte Bismutstreifen und weckte die Hoffnung, durch die Umsetzung mit *n*-BuLi, größere oder gar mehrwandige Bismutröhren synthetisieren zu können. Erste Versuche, dem für DWBiNTs unter Verwendung von BiI entwickelten Syntheseprotokoll folgend, lieferten jedoch lediglich die Bildung von schichtartigen Strukturen.

Anhand von Röntgenpulverdiffraktogrammen der Proben, welche aus der Umsetzung von  $\beta$ -BiI mit *n*-BuLi resultierten, konnte eine vollständige Umsetzung (Reduktion) von  $\beta$ -BiI zu elementarem Bismut beobachtet werden. In REM-Untersuchungen zeigten sich homogen strukturierte, stark agglomerierte, anisotrope Partikel mit einheitlichem Durchmesser  $< 10$  nm und Längen von mehreren hundert Nanometer. In TEM-Untersuchungen zeigte sich, dass die Partikel an den Enden geöffnet vorliegen und neben einem Gitterabstand von ca. 8 Å einen deutlichen Kontrast entlang der axialen Richtung aufweisen. In HAADF-STEM-Untersuchungen ließ sich verifizieren, dass es sich bei der Röhrenwand nicht um aufgerollte Schichten, sondern entsprechend einem „zwiebelartigen“ Aufbau um zwei ineinander stehende, konzentrische Zylinder handelt. Die erstmals zu beobachtenden Querschnitte der doppelwandigen Röhren zeigen einen einheitlichen inneren Durchmesser von ca. 4,5 nm sowie einen äußeren Durchmesser von ca. 6 nm. Aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes waren genauere strukturelle Untersuchungen mittels höchstauflösender TEM nicht möglich. Im Hinblick auf eine detaillierte Untersuchung der Röhrenstruktur wäre die Methode der Kryo-TEM am erfolgversprechendsten. Hierbei würde die Probe mit einem speziellen Kryohalter im Mikroskop auf 77 K gekühlt, was eventuelle Irritationen durch den Energieeintrag des Elektronenstrahls minimieren und ein Aufschmelzen der Nanostrukturen verhindern könnte. Im Rahmen dieser Arbeit war der Zugang zu einem Kryo-TEM leider nicht gegeben.

Anhand von Referenzexperimenten sowie der Charakterisierung diverser Intermediate konnten erste Rückschlüsse auf einen möglichen Bildungsmechanismus der DWBiNTs gezogen werden. Essentiell für die Bildung von doppelwandigen Bi-Nanoröhren scheint hierbei das Vorhandensein vorgeprägter Bismut-Fragmente (Streifen oder Schichten) im verwendeten Festkörperprecursor BiI. So zeigt beispielsweise das Referenzexperiment der Umsetzung von Bismuttriodid ( $\text{BiI}_3$ ) keinerlei Röhren bzw. anisotrope Strukturen im

Reaktionsprodukt. In zukünftigen Arbeiten sollten daher detaillierte Untersuchungen zur Synthese von (doppelwandigen) Bi-Nanoröhren unter Verwendung der als Intermediate identifizierten Lithium-Bismut-Legierungen LiBi bzw.  $\text{Li}_3\text{Bi}$  im Sinne potentieller Festkörperprecursoren erfolgen.

Auf Grundlage der Erkenntnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurde das Modell einer Röhre des *zigzag*-Typs konstruiert. In Kooperation und unter Betreuung durch *Seifert* (Physikalische Chemie, TU Dresden) wurden von *Rasche* quantenchemische Rechnungen speziell am Modell der (34,0)@(40,0)-DWBiNT sowie an Röhren und doppelagigen Streifen vergleichbarer Größe durchgeführt [93, 94]. Für die doppelwandigen Bi-NTs des *zigzag*-Typs resultierte aus der Geometrieoptimierung eine hexagonal facettierte Querschnittsgeometrie. Aus Rechnungen der elektronischen Eigenschaften ging eine direkte Bandlücke von 0,5 eV hervor, womit es sich bei diesen Strukturen um Halbleiter handeln sollte. In Kooperation mit dem Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe wurden diesbezüglich Untersuchungen zur elektrischen Leitfähigkeit, sowie zur Charakterisierung der thermoelektrischen Eigenschaften der DWBiNTs unternommen. Jedoch konnte auch nach mehrmaligen Versuchen an unterschiedlichen Proben kein elektrischer Durchgang gemessen werden, sodass eine Charakterisierung der elektrischen bzw. thermoelektrischen Eigenschaften zuweilen nicht durchführbar war. Als Ursache wird neben erheblichen Korngrenzenwiderständen aufgrund der sehr geringen Partikelgröße und der Anisotropie der Partikel auch eine Oxidation bzw. Passivierung der Partikeloberfläche (speziell der offenen Röhrenenden) vermutet (siehe unten). Für zukünftige Messungen an Pulverpresslingen wird deshalb eine veränderte Präparationsmethode ggf. eine spezielle Probenaufbereitung unabdingbar sein. In Kooperation mit *Krstic* (Centre for Research on Adaptive Nanostructures and Nanodevices, Dublin) sind Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit am einzelnen Partikel geplant. Hierzu soll in zukünftigen Arbeiten eine grundlegend neuartige Messstruktur sowie eine Methode der Vereinzelung und Handhabung einer einzelnen doppelwandigen Bi-Nanoröhre, beispielsweise mittels Kombination aus Mikromanipulator und FIB-Technik (engl. Focused Ion Beam, FIB), entwickelt werden.

Dass die Bi-Nanoröhren aufgrund ihrer vergrößerten Oberfläche einem verstärkten Oxidationsprozess unterliegen, konnte mittels eines einfachen Langzeitversuchs gezeigt werden. So wiesen an normaler Laborluft gelagerte Proben bereits nach wenigen Monaten starke Alterungserscheinungen auf. Röntgenographisch bestätigte sich, dass die Bi-NTs zu

Bismutoxidcarbonat ( $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ ) reagierten, indem sie der Umgebungsluft Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid entzogen.

Im Gegensatz zu bislang bekannten Synthesemethoden für Bi-Nanoröhren, welche klassisch auf molekularen Precursoren basierende *Bottom-Up*-Methoden sind, kann die in dieser Arbeit entwickelte Syntheseroute als chemische *Top-Down-Bottom-Up*-Methode verstanden werden [129]. Hiermit soll die Kaskade des Herauslösen der im Festkörper vorgeprägten Strukturen (chemisch *Top-Down*) gefolgt von deren Reorganisation zu nanoskopischen Objekten (klassisch *Bottom-Up*) verdeutlicht werden. Diese Herangehensweise der Niedertemperaturreduktion klassischer Festkörperverbindungen ist bislang einzigartig und konnte basierend auf den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit innerhalb des Arbeitskreises bereits erfolgreich auf intermetallische Phasen übertragen werden [130, 131].

Es konnte ferner gezeigt werden, dass es durch die milde Oxidation von DWBiNTs im  $\text{O}_2$ -Strom möglich ist, unter Erhalt der Morphologie gezielt Nanoröhren der unter Normalbedingungen metastabilen  $\beta$ -Modifikation von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  zu synthetisieren. Die Proben zeigten in elektronenmikroskopischen Untersuchungen (REM, TEM und HAADF-STEM) Partikel mit dem von DWBiNTs bekannten, faserigen und doppelwandigen Röhrencharakter. Die Stickstoffphysisorptionsmessungen lieferten für die spezifische Oberfläche der oxidischen Nanoröhren einen Wert von ca.  $30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , was der spezifischen Oberfläche der DWBiNTs entspricht und einen zusätzlichen Beweis für den Erhalt der Morphologie während der Oxidation im  $\text{O}_2$ -Strom darstellt. Die  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -NTs zeigten in DSC-Messungen aufgrund der veränderten Morphologie und der hohen Oberfläche gegenüber Volumenproben ein verändertes thermisches Verhalten in Form einer Schmelzpunktniedrigung um ca. 50 K sowie einer starken Unterkühlung der Schmelze um ca. 77 K. Nach beendeter DSC-Messung konnte röntgenographisch gezeigt werden, dass der kristalline Anteil der Proben in Form der metastabilen  $\gamma$ -Phase vorliegt. Ursache hierfür ist die vergleichsweise schnelle Abkühlung.

Ergänzend zu den Versuchen der oxidativen Transformation von DWBiNTs im  $\text{O}_2$ -Strom wurde untersucht, ob sich dieser Prozess reversibel gestalten lässt. Hierzu wurden die vorher oxidierten Proben im Wasserstoff-Strom bei unterschiedlichen Temperaturen behandelt. Es zeigte sich bereits bei einer Temperatur von  $160^\circ\text{C}$  eine signifikante Veränderung der Strukturen in Form von Schmelzerscheinungen, weshalb die Methode der  $\text{H}_2$ -Reduktion als wenig erfolgversprechend erachtet wurde. Basierend auf den dabei gewonnenen Erkenntnissen ist Gegenstand zukünftiger Untersuchungen die Reduktion der  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Nanoröhren mittels alternativer Reduktionsmittel (z. B.  $\text{NaBH}_4$ , Superhydrid<sup>®</sup>).

In Zusammenarbeit mit dem Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg wurden Sensorsubstrate mit  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Nanoröhren beschichtet, um deren gassensitive Eigenschaften in synthetischer Luft bei unterschiedlichem Sauerstoffgehalt im Hinblick auf Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid genauer zu untersuchen. Als Methoden für die Untersuchung der gassensitiven Eigenschaften wurden Impedanz- und Gleichstromwiderstandsmessungen genutzt. Die aus Voruntersuchungen mit  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -Nanoröhren beobachtete Widerstandsverringerung in Gegenwart von Wasserstoff konnte jedoch nicht reproduziert werden. Sowohl die Nanoröhren als auch das mikrokristalline Material zeigten nur eine geringe Wasserstoffsensitivität, so dass ein potentieller Einsatz als Wasserstoffsensor unwahrscheinlich erscheint. Im Gegensatz zum mikrokristallinen Material zeigten die Nanoröhren keine Sensitivität gegenüber  $\text{CO}$ , was sie ebenso als Bestandteil von  $\text{CO}$ -Sensoren unbrauchbar macht. Eine signifikante Beeinflussung zeigte  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Nanoröhren und mikrokristallines Material) in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks im Gasgemisch. Hierbei war in allen untersuchten Fällen eine Widerstandserhöhung mit sinkendem Sauerstoffgehalt zu verzeichnen, wobei die Nanoröhren im direkten Vergleich mit dem Volumenmaterial ein wesentlich besseres Ansprechverhalten sowie eine schnellere Signaleinstellung in Form wohl definierter Stufen aufwiesen. Diese Befunde zeigten eine mögliche, bislang nicht untersuchte Anwendung von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  als Sauerstoffsensor. Um dieses Phänomen jedoch genauer quantifizieren zu können und die beobachteten Unterschiede im Ansprechverhalten in Abhängigkeit von der Probenmorphologie aufzeigen zu können, sind weitere Experimente von Nöten und Gegenstand zukünftiger Arbeiten am KSI Meinsberg.

## **4 Mikrowellenunterstützte Niedertemperatursynthese intermetallischer Phasen des Typs $\text{Bi}_n\text{M}$ ( $n = 1 - 4$ , $\text{M} = \text{Ni}, \text{Rh}$ )**

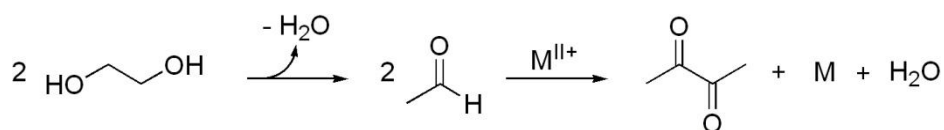
### **4.1 Motivation**

Seit den späten sechziger Jahren sind eine Reihe binärer intermetallischer Phasen von Bismut und elektronenreichen Übergangsmetallen bekannt, die geringe Polaritäten und hohe kovalente Bindungsanteile aufweisen [132]. Damit sind sie Repräsentanten des Grenzbereichs zwischen metallischen und halbleitenden Materialien. Die chemischen Bindungsverhältnisse dieser Verbindungen sind durch das Nebeneinander von gerichteten, kovalenten Bindungen, diffusen Mehrzentrenbindungen und durch die freien Elektronenpaare der Bismutatome geprägt [133, 134]. Innerhalb dieser Verbindungsklasse sind mehrere Supraleiter bekannt, wobei das Wechselspiel von Lokalisierung und Delokalisierung der Valenzelektronen für dieses Quantenphänomen essentiell ist [135]. In ganz ähnlichen Systemen, nämlich Halbleitern mit kleiner Bandlücke und starker Spin-Bahn-Kopplung der Elektronen, z. B.  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  oder  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , beobachtet man metallische Zustände an den Grenzflächen. Man spricht hierbei von „topologischen Isolatoren“ [136]. Zudem folgen Elektronen in eindimensionalen Metallen nicht mehr der Fermi-Statistik, was zu außergewöhnlichen Phänomenen, wie z. B. der Trennung von Spin und Ladung, führen kann [137]. All dies gewinnt mit dem Fokus auf einer, sich in den Anfängen befindlichen, Nanoelektronik und der fortschreitenden „digitalen Revolution“ hin zu einer stärker anwendungsorientierten Grundlagenforschung an entscheidender Bedeutung. Hierfür werden zukünftig, neben in ihrem Verhalten bekannten und steuerbaren nanostrukturierten Metallen und Halbleitern, grundlegend neue Materialien mit neuartigen, oftmals überraschenden Quantenzuständen die Basis bilden. So werden aktuell beispielsweise nicht-Abelsche Quasiteilchen diskutiert, deren Wechselwirkungen gegenüber Störungen und Rauschen außergewöhnlich unempfindlich sein sollen [138].

Klassisch wurden die binären intermetallischen Verbindungen über Hochtemperatursynthesen aus Schmelzen hergestellt. Aufgrund des nicht gegebenen Einflusses auf Partikelgröße und Morphologie behindert das oftmals inkongruente Schmelzverhalten der Verbindungen die phasenreine Synthese. Zudem ist auf diesem Weg eine einfache Applikation in komplex strukturierten und meist thermolabilen mikro- bzw. nanoelektronischen Bauteilen ausgeschlossen. Um Zugang zu mikro- und nanoskaligen Proben derartiger Substanzen zu erlangen, müssen notwendigerweise neue Synthesewege entwickelt werden. Bis heute sind nur wenige Synthesemöglichkeiten für intermetallische Verbindungen bei Temperaturen deutlich unterhalb 300 °C bekannt. Häufiges Schlagwort im

Zusammenhang mit Niedertemperatursynthesen ist die so genannte Polyolsynthese. Figlarz et al. berichteten erstmals 1989 von der Möglichkeit der Herstellung mikro- und submikroskaliger Metallpartikel in Polyolen (Polyole = Polyalkohole bzw. Glykole, z. B. Ethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentandiol) [139, 140]. Diese Methode fand bereits Anwendung für die Synthese submikro- und nanoskaliger Partikel von Metallen, wie Ni, Co, Ag, Au, Pd, Pt und Bi [141 – 146]. Voraussetzung hierfür ist, dass der verwendete Metallprecursor im flüssigen Polyol löslich ist [147, 148]. Ungeordnete bimetallische Legierungen (feste Lösungen), beispielsweise in den Systemen Au-Cu, Co-Cu und Fe-Ni, konnten ebenfalls mittels Polyolprozess hergestellt werden [148 – 151]. Zum Teil kam ein zusätzliches Reduktionsmittel, wie z. B.  $\text{NaBH}_4$ , zum Einsatz. Nach aktuellem Stand der Fachliteratur ist lediglich in einem Fall die Synthese einer intermetallischen Verbindung mit geordneter Kristallstruktur, nämlich PtBi, über einen Polyolprozess gelungen [152].

Ein entscheidender präparativer Vorteil der Polyole im Vergleich zur klassischen Festkörpersynthese ist, neben der sehr niedrigen Reaktionstemperatur, deren Bifunktionalität. So erfüllen Polyole sowohl die Funktion des Lösungs- als auch die des Reduktionsmittels und verhindern vermutlich zudem als Schutz das Zusammensintern einzelner Metallpartikel. Obwohl polyolvermittelte Synthesen bereits seit über 20 Jahren bekannt sind und seitdem in weiten Bereichen der Synthese in vielfältiger Art und Weise angewendet werden, ist der Reaktionsmechanismus bislang nicht vollständig verstanden (Abbildung 4.1). Definitiv geklärt ist, dass es für die Nutzung der Polyole als Reduktionsmittel in den meisten Fällen notwendig ist, deutlich oberhalb des jeweiligen Siedepunktes, also unter solvothermalen Bedingungen zu arbeiten.

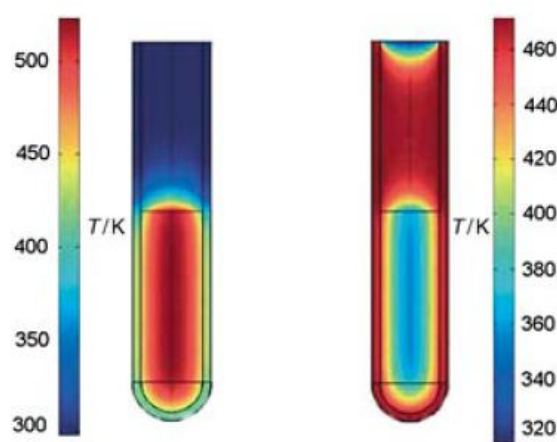


**Abbildung 4.1:** Von Figlarz et al. formulierter Reaktionsmechanismus für den Polyolprozess unter Verwendung von Ethylenglykol [140].

Für die Synthese intermetallischer Phasen, die eine wohl definierte, konzertierte Reduktion zweier unterschiedlicher Metallspezies (beispielsweise  $\text{Bi}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ ) bedingen, ist ein konventioneller Energieeintrag über eine externe Heizung, z. B. mittels eines Ölbad oder Heizpilzes, in der Regel ungeeignet, was durch eigene Arbeiten bestätigt werden konnte. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war deshalb, basierend auf dem Polyolprozess, die Entwicklung



und Etablierung einer mikrowellenunterstützten zeit- und energieeffizienten Niedertemperatursynthese von intermetallischen Verbindungen, vorzugsweise in nanostrukturierter Form, sowie deren umfangreiche chemische und physikalische Charakterisierung. Bei dieser unkonventionellen Reaktionsführung kommen zwei Vorteile zum Tragen: Einerseits koppelt das Reaktionsmedium (z. B. Ethylenglykol) direkt und homogen mit der eingestrahlten Mikrowellenstrahlung (kein Temperaturgradient) [153] und andererseits fungieren bereits erzeugte metallische Keime im Weiteren als Antennen, heizen sich lokal auf (*hot spots*) und begünstigen so Diffusion, Reaktion und Abscheidung direkt am Keim (Abbildung 4.2).



**Abbildung 4.2:** Darstellung der Temperaturgradienten innerhalb eines Reaktionsgefäßes in einer Mikrowelle (links) und einem konventionellem Ölbad (rechts) nach jeweils einer Minute Aufheizung [153].

Neben dem eher marginalen Aspekt der Energieeinsparung sollte diese Methode auch die Möglichkeit des Designs von Hybridmaterialien (beispielsweise Kompositmaterialien) mit thermolabilen Komponenten eröffnen. Darüber hinaus bestand die Hoffnung, dass eine entsprechend modifizierte Niedertemperaturmethode unter optimierten Bedingungen neben der Synthese bekannter Verbindungen in meso- und nanostrukturierter Form auch das Potenzial habe, metastabile und bislang unbekannte Phasen aufzufinden, die über klassische Festphasenumsetzung oder Schmelzkristallisation praktisch nicht zugänglich sind. Die praktischen Arbeiten wurden deshalb thematisch in zwei Teilgebiete gegliedert.

Beginnend sollten verschiedene binäre bismuthaltige Systeme hinsichtlich der Phasenbildung (Synthese röntgenographisch einphasiger Proben) in methodischen Arbeiten durch Variation der Reaktionsparameter (Temperatur, Reaktionszeit, Art des Metallprecursors und der intermediär gelösten Polyolatspezies) untersucht werden. Nach Kenntnis der Phasenbildung sollte eine gezielte Steuerung der Partikelgeometrie angestrebt werden, wobei

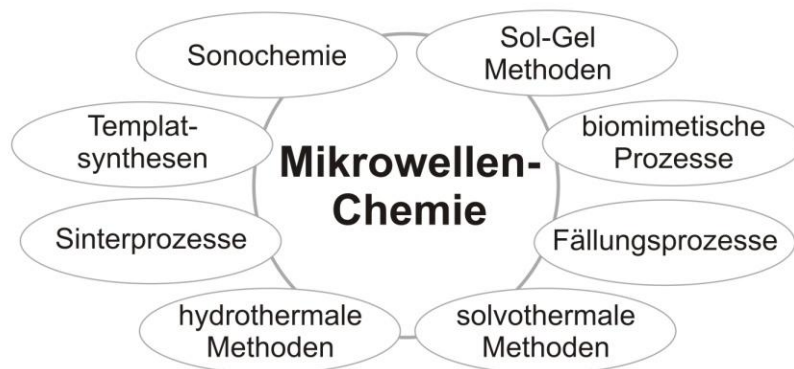
das geordnete mesoporöse Material SBA-15 [154] als Templat Anwendung finden sollte. Neben der gezielten Synthese neuartiger submikro- und nanoskaliger intermetallischer Proben sollte weiterhin untersucht werden, ob in Abhängigkeit von der Partikelgröße und/oder der Partikelgeometrie (sphärische Partikel, Röhren, Bänder und Stäbe) sowie der damit verbundenen Vergrößerung bzw. Modifizierung der Grenzfläche eine Änderung der elektrischen und magnetischen Eigenschaften (z. B. Supraleitung) resultiert.

## 4.2 Stand der Forschung

„Zeit ist kostbar“ – dieser alltägliche Grundsatz ist ebenso für die Naturwissenschaften zutreffend. Besonders auf dem Gebiet der synthetischen Chemie sind es oftmals die so genannten *Trial-and-Error*-Versuche, die im Hinblick auf die Entwicklung und Optimierung neuartiger Synthesemethoden sehr viel Zeit in Anspruch nehmen.

Allein unter dem Aspekt der Zeitersparnis hielt die mikrowellenunterstützte Synthese erstmals 1986 durch *Gedye* und *Giguere* Einzug in die organische Chemie [155, 156] und hat sich seither unter dem Begriff *MAOS* (engl. Microwave-Assisted Organic Synthesis) zu einem wichtigen Grundpfeiler der modernen organischen Synthese entwickelt. Mikrowellen sind elektromagnetische Strahlungen mit Wellenlängen zwischen 1 mm und 1 m (Frequenzbereich: 0,3 – 300 GHz), wobei ein Großteil des Mikrowellenspektrums für den Kommunikationsbereich und die Radartechnik im ISM-Band (engl. Industrial, Scientific and Medical Band) verwendet wird. Haushaltsmikrowellen und moderne Synthesemikrowellen arbeiten mit einer exakten Frequenz von 2,45 GHz, was einer Wellenlänge von 12,25 cm entspricht. Waren zu Beginn die Vorgänge während der Mikrowellensynthesen unverstanden, rein phänomenologisch beschrieben, die Kontrollierbarkeit des Reaktionsproduktes eher zufälliger Natur und kaum reproduzierbar sowie die Risiken hinsichtlich der Entflammbarkeit organischer Lösungsmittel unabsehbar, stößt der Einsatz einer Mikrowelle heutzutage auf eine hohe Akzeptanz. So hat sie sich binnen weniger Jahre zu einer interdisziplinären Methode entwickelt und verspricht unter anderem auch auf dem Gebiet der Synthese anorganischer Nanopartikel und Nanostrukturen, deren Bildungs- und Wachstumsprozesse ausgesprochen sensibel gegenüber Reaktionsbedingungen sind, großen Nutzen. Diesbezüglich ist es nicht verwunderlich, dass in der Fachliteratur bereits eine große Anzahl von Publikationen mit den Schlagwörtern der „mikrowellen-unterstützten anorganischen Synthese“ zu den typischen anorganischen Materialklassen der Metalle [157 – 162], Chalkogenide [163 – 168], Phosphate

[169 – 171], organisch-anorganischen Hybridmaterialien [172 – 174] und Zeolithe [175, 176] zu finden ist. In vielen Fällen werden hierbei klassische (konventionelle) Synthesemethoden mit der unkonventionellen Heizmethode durch Mikrowellen kombiniert (Abbildung 4.3).



**Abbildung 4.3:** Mögliche Kombinationen unkonventioneller Mikrowellenchemie mit etablierten, konventionellen Synthesemethoden in flüssiger Phase [153].

Besonderes wissenschaftliches und technisches Interesse hat die Vielzahl an metallischen Nanostrukturen (sphärische Partikel, Schichten, Bänder, Stäbe und Röhren) hinsichtlich potentiell neuartigen chemischen, optischen und katalytischen Eigenschaften geweckt. Klassisch werden metallische Nanostrukturen durch Reduktion von Metallsalzen in flüssiger Phase synthetisiert. Hierbei kann entweder das Lösungsmittel selbst als Reduktionsmittel wirken oder es wird ein zusätzliches Reduktionsmittel verwendet. Ethylenglykol, Methanol und Ethanol erwiesen sich als sehr gute Reduktionsmittel für unterschiedliche Metalle [139, 177, 178]. Zudem konnte in vielen Fällen eindrucksvoll gezeigt werden, dass die Kombination solcher Reduktionsmittel mit Mikrowellen die Kinetik der Metallbildung steigert [179, 180]. Die Verwendung von Polyolen in Kombination mit Mikrowellen ist in der Fachliteratur als Mikrowellen-Polyolprozess (engl. Microwave-Polyol, M-P) bekannt [181].

### 4.3 Technische Ausrüstung und Voraussetzungen für mikrowellenunterstützte Synthesen

Waren es am Anfang einfache Haushaltsmikrowellen, die einen Mangel an Reproduzierbarkeit hinsichtlich Strahlungsleistung, Reaktionstemperatur und Druck aufwiesen und zudem ein hohes Gefährdungspotential im Labor darstellten, befinden sich heutzutage in vielen Laboratorien moderne Synthesemikrowellen unterschiedlicher Bauarten (Abbildung 4.4).



**Abbildung 4.4:** Moderne Synthesemikrowellen unterschiedlicher Bauart im anorganischen Labor von Ruck (TU Dresden). Von links nach rechts: Steuerrechner mit Gerätesoftware, Monomode-Gerät DISCOVER (Fa. CEM) mit Kamera zur Reaktionskontrolle und Multimode-Gerät MARS 5 (Fa. CEM) mit der Option der gleichzeitigen Durchführung von bis zu zwölf Experimenten.

Kommerzielle Synthesemikrowellen (Monomode- bzw. Multimode-Geräte) verfügen, neben der Möglichkeit einer *in situ*-Kontrolle und Verfolgung der Parameter Druck und Temperatur über eingebaute Rührwerke sowie die Option, durch eine Kamera die Reaktion zu verfolgen und während des laufenden Prozesses Proben zu entnehmen.

Viele Elemente, Verbindungen und anorganische Materialien koppeln bereits bei Normaltemperatur sehr stark an Mikrowellenstrahlung (Tabelle 4.1). Dieser Vorgang wird üblicherweise als dielektrisches Aufheizen (engl. Dielectric Heating) bezeichnet [182]. Grundsätzlich lassen sich Materialien im Hinblick auf die Wechselwirkung gegenüber Mikrowellen in drei Klassen der reflektierenden (z. B. Volumenproben von Metallen und Legierungen), durchlässigen (z. B. Quarz, Zirkoniumdioxid, Gläser, Teflon und Keramiken, die frei von Übergangsmetallen sind) sowie absorbierenden Stoffe (z. B. Graphit) unterteilen.

**Tabelle 4.1:** Einige mikrowellenaktive Substanzen [183, 184].

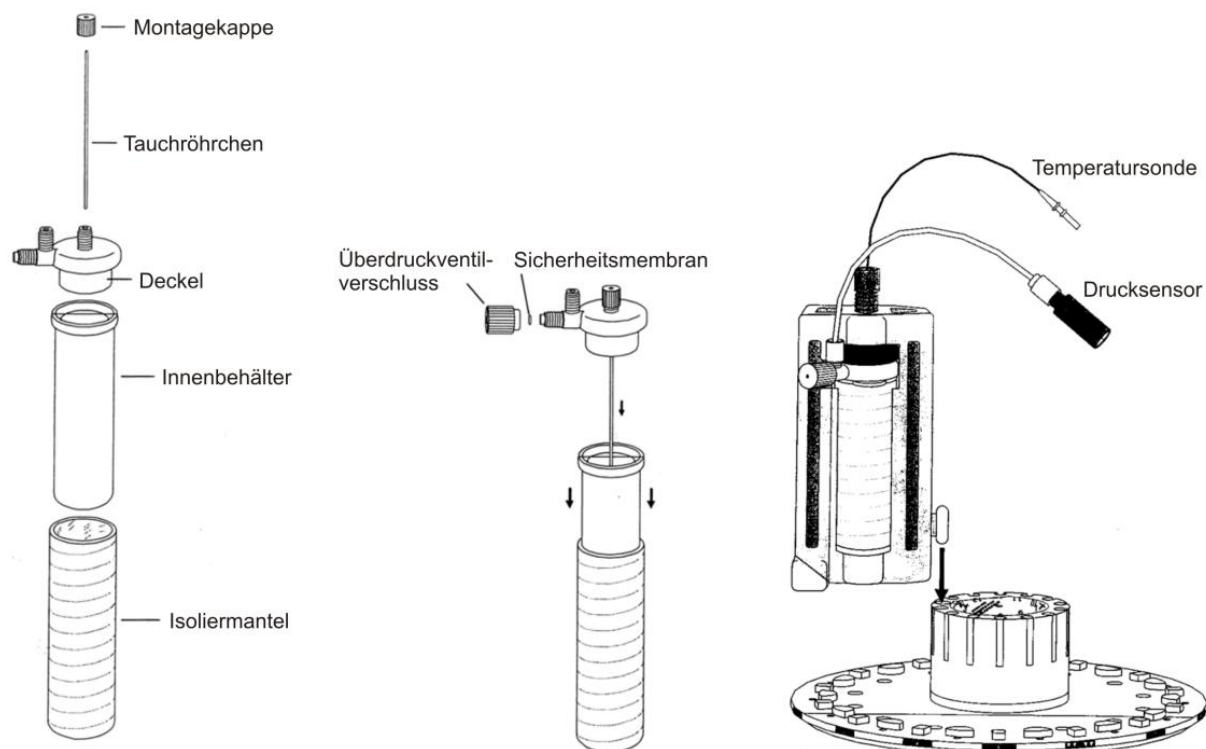
Substanz	Zeit der Mikrowellenexposition [min]	$T$ [K]	Substanz	Zeit der Mikrowellenexposition [min]	$T$ [K]
Aluminium (Al)	6	850	NiO	6,25	1578
C (amorph, < 1 $\mu\text{m}$ )	1	1556	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	11	987
C (Graphit, 200 mesh)	6	1053	WO <sub>3</sub>	6	1543
C (Graphit, < 1 $\mu\text{m}$ )	1,75	1346	Ag <sub>2</sub> S	5,25	925
Cobalt (Co)	3	970	MoS <sub>2</sub>	7	1379
Eisen (Fe)	7	1041	PbS	1,25	1297
Molybdän (Mo)	4	933	CuBr	11	995
Vanadium (V)	1	830	ZnBr <sub>2</sub>	7	847
Wolfram (W)	6,25	963	ZnCl <sub>2</sub>	7	882
Zink (Zn)	3	854	CuO	6,25	1285
TiB <sub>2</sub>	7	1116	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Magnetit)	2,75	1531
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	1563	MnO <sub>2</sub>	6	1560

Die Fähigkeit einer Verbindung bei definierter Frequenz und Temperatur elektromagnetische Energie in Wärme umzuwandeln, wird durch den dielektrischen Verlustfaktor  $\tan\delta$  bestimmt. Der dielektrische Verlustfaktor wird ausgedrückt als Quotient  $\tan\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ , wobei  $\varepsilon''$  – der dielektrische Verlust – die Effizienz beschreibt, mit welcher elektromagnetische Strahlung in Wärme umgewandelt wird (empirisch bestimmt) und  $\varepsilon'$  die Dielektrizitätskonstante ist. Diese stellt ein Maß für die Polarisierbarkeit von Molekülen durch ein elektrisches Feld dar. Vereinfacht gesagt, unterliegt eine Verbindung oder ein Material umso mehr einer dielektrischen Aufheizung im elektromagnetischen Feld, je höher sein spezifischer dielektrischer Verlustfaktor  $\tan\delta$  ist. Einfache Alkohole und Polyalkohole (z. B. Ethylenglykol) sind somit ideale Kandidaten für ein extrem schnelles Aufheizen im Mikrowellenfeld (Tabelle 4.2).

**Tabelle 4.2:** Dielektrische Verlustfaktoren ( $\tan\delta$ ) gängiger Lösungsmittel bei 2,45 GHz und 20 °C [185].

Lösungsmittel	$\tan\delta$	Lösungsmittel	$\tan\delta$
Ethylenglykol	1,350	<i>N,N</i> -Dimethylformamid (DMF)	0,161
Ethanol	0,941	1,2-Dichlorethan	0,127
Dimethylsulfoxid (DMSO)	0,825	Wasser	0,123
2-Propanol	0,799	Chlorbenzol	0,101
Methanol	0,659	Chloroform	0,091
Nitrobenzol	0,589	Acetonitril	0,062
1-Butanol	0,571	Ethylacetat	0,059
2-Butanol	0,447	Aceton	0,054
1,2-Dichlorbenzol	0,280	Tetrahydrofuran (THF)	0,047
<i>N</i> -Methylpyrrolidon (NMP)	0,275	Dichlormethan	0,042
Essigsäure	0,174	Hexan	0,020

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Untersuchungen zur mikrowellenunterstützten Niedertemperatursynthese submikroskaliger sowie nanopartikulärer intermetallischer Phasen mit einer Synthesemikrowelle Modell MARS 5 (Fa. CEM) durchgeführt. Dieses Gerät erlaubt mit einer *in situ*-Reaktionskontrolle die gleichzeitige Durchführung von bis zu zwölf Experimenten (max. Druck 55 bar, max. Reaktionstemperatur 300 °C). Die Reaktionskontrolle erfolgt über einen Referenzbehälter in der Mikrowelle (Abbildung 4.5), welcher aus TFM, einem Fluoropolymer besteht und mit einem Deckel verschließbar ist. Dieser Deckel verfügt neben einem Überdruckventil (inkl. Sicherheitsmembran) und einem Anschluss für den Drucksensor über ein Tauchrohr (Saphir), welches mittels eines faseroptischen Sensors die Kontrolle der Reaktionstemperatur ermöglicht. Das Behältervolumen beträgt 100 ml. Der Behälter ist zusätzlich mit einem sprenggeschützten Isoliermantel aus glasfaserverstärktem Verbundwerkstoff umgeben und wird während der Reaktion in einem Plastikgestell fixiert.



**Abbildung 4.5:** Links und Mitte: Schematischer Aufbau des Referenzbehälters (Modell MARS 5, Fa. CEM). Rechts: Montage auf dem Mikrowellendrehteller. Innenbehältermaterial: TFM Fluoropolymer, Ummantelung: glasfaserverstärkter Verbundwerkstoff, Behältervolumen: 100 ml, max. Druck: 100 bar, max. Arbeitstemperatur: 300 °C [186].

## 4.4 Templatfreie Synthese ausgewählter intermetallischer Phasen

### 4.4.1 Vorbetrachtungen zu den binären Systemen Bi/Ni und Bi/Rh

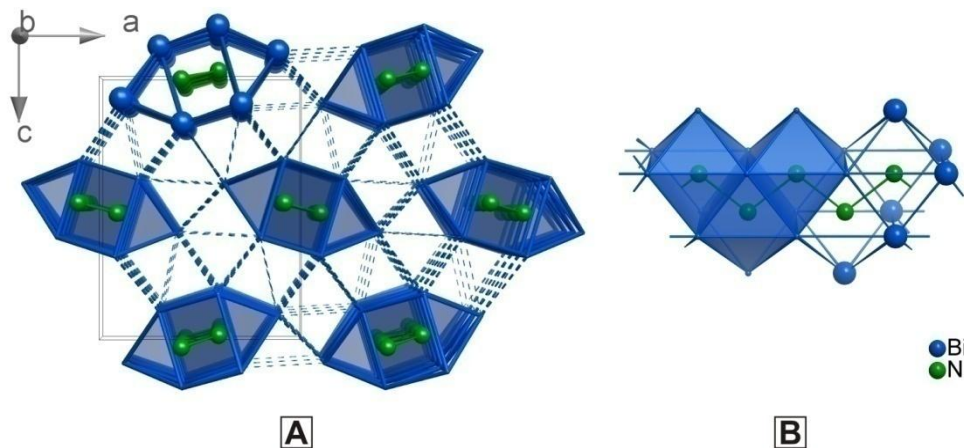
Für die vorliegende Arbeit wurden aus der Vielfalt bekannter binärer intermetallischer Phasen von Bismut als Modellphasen jene der Systeme Bi/Ni und Bi/Rh gewählt. Diese sind bereits seit nunmehr 15 Jahren Gegenstand der Forschung im Arbeitskreis von *Ruck* mit dem Fokus auf der Synthese und Charakterisierung von Subhalogeniden, welche neben Bismut ein elektronenreiches Übergangsmetall beinhalten. Ein ausführlicher Übersichtsartikel zur Chemie der ternären übergangsmetallhaltigen Bismutsubhalogenide findet sich in [187].

### Phasen des binären Systems Bi/Ni

Die innerhalb der oben genannten Forschungen wohl am intensivsten untersuchte intermetallische Phase ist  $\text{Bi}_3\text{Ni}$ , ein stark anisotropes Metall, dessen Kristallstruktur als hexagonale Stabpackung von unendlichen  $[\text{NiBi}_{1/1}\text{Bi}_{6/3}]$ -Strängen beschrieben werden kann (Abbildung 4.6) [188 – 190]. Die Verbindung  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  kristallisiert in der orthorhombischen

Raumgruppe  $Pnma$  (Nr. 62) mit den Zellparametern  $a = 8.8796(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 4.0997(3) \text{ \AA}$  und  $c = 11.4782(1) \text{ \AA}$  bei 293 K [190].

Durch die schrittweise Insertion nichtleitender Komponenten – Halogenidatome sowie eine Kombination aus Halogenidatomen und Halogenometallatgruppen – im Sinne einer strukturellen Einschränkung [191] (engl. Structural Confinement) gelang es *Ruck* et al. eine Reihe von Verbindungen, so genannte *Metall-Salz-Hybride*, wie z. B.  $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3 = (\text{Bi}_3\text{Ni})_4\text{I}_3$  [192],  $\text{Bi}_{12,86}\text{Ni}_4\text{X}_6 = (\text{Bi}_3\text{Ni})_4(\text{Bi}_{0,86}\text{X}_4)\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) [193] und  $\text{Bi}_{7-\delta}\text{Ni}_2\text{Br}_5 = (\text{Bi}_3\text{Ni})_2(\text{Bi}_{1-\delta}\text{Br}_4)\text{Br}$  [194], zu synthetisieren. In diesen ist der Verknüpfungsgrad der  $\text{Bi}_3\text{Ni}$ -Stränge ausgehend von der intermetallischen Phase schrittweise bis hin zu isolierten Strängen verringert.



**Abbildung 4.6:** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  [190]. [A] Stabpackung der aus flächenverknüpften  $[\text{Bi}_7\text{Ni}]$ -Polyedern bestehenden Prismenstränge. Gestrichelte Bindungen stellen die kürzesten interatomaren Abstände zwischen den Prismensträngen dar; [B] seitliche Ansicht eines einzelnen Prismenstranges der Zusammensetzung  $\text{Bi}_3\text{Ni}$ , welcher aus über Rechteckflächen verknüpften  $[\text{Bi}_7\text{Ni}]$ -Polyedern gebildet wird. Der Ni-Ni-Abstand beträgt 263 pm. Bismut-Atome sind blau dargestellt. Nickel-Atome sind grün dargestellt.

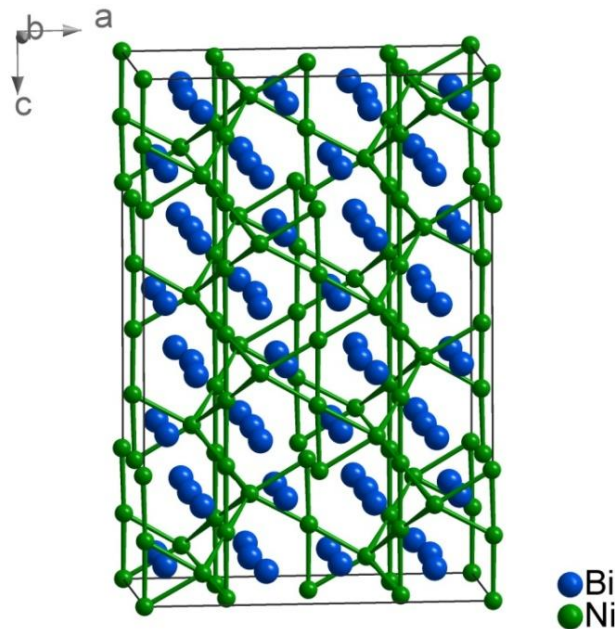
Neben der stöchiometrischen Verbindung  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  ist im binären System Bismut–Nickel eine zweite intermetallische Phase mit der ungefähren Zusammensetzung  $\text{BiNi}$  bekannt [195]. Die im Zuge der Strukturuntersuchungen von *Ruck* ermittelten Zusammensetzungen von vier  $\text{BiNi}_x$ -Kristallen mit  $x = 0,96, 0,97, 1,00$  und  $1,12$  zeigen, dass sich der Existenzbereich von  $\text{BiNi}$  sowohl auf die nickelreiche als auch auf die nickelarmer Seite erstreckt und  $\text{BiNi}$  in einer komplexen Ausdünnungsvariante des  $\text{InNi}_2$ -Typs kristallisiert (Tabelle 4.3 und Abbildung 4.7) [196].



**Tabelle 4.3:** Abmessungen und Volumina der Elementarzellen für vier BiNi-Kristalle unterschiedlicher Zusammensetzung (Raumgruppe  $F12/m1$  (Nr. 12) mit  $\beta = 90^\circ$ ) [196].

Zusammensetzung	$a$ [pm]	$b$ [pm]	$c$ [pm]	$V$ [ $10^6 \text{ pm}^3$ ]
$\text{BiNi}_{0,96}$	1411,6(7)	815,0(4)	2140,(1)	2462
$\text{BiNi}_{0,97}$	1411,8(1)	815,74(6)	2,41,8(2)	2467
$\text{BiNi}_{1,00}$	1412,4(1)	816,21(6)	2142,9(2)	2470
$\text{BiNi}_{1,12}$	1416,0(7)	817,3(4)	2146,(1)	2484

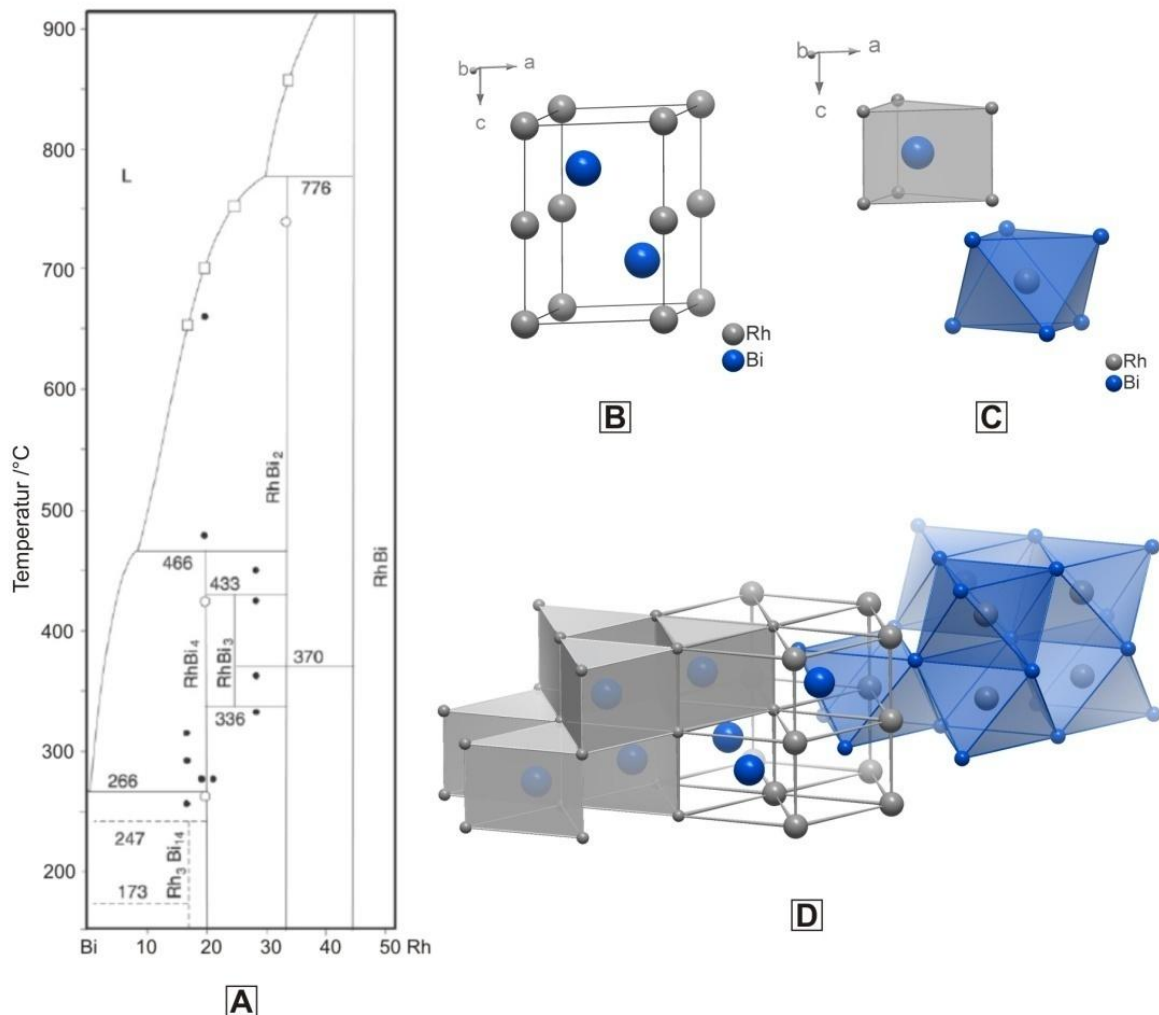
Interessante Parallelen finden sich wiederum zwischen dem in BiNi vorliegenden Netzwerk aus Nickelatomen und der Nickelteilstruktur im Subiodid  $\text{Bi}_{5,6}\text{Ni}_5\text{I}$  [197], welches durch partielle Oxidation von BiNi mit Iod synthetisiert wurde.

**Abbildung 4.7:** Projektion der Struktur von BiNi [196]. Benachbarte Nickelatome sind miteinander verbunden, um ihre räumliche Verteilung auf die Lücken der hexagonalen Packung aus Bismutatomen zu verdeutlichen.

Sowohl  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  als auch BiNi sind Typ-II-Supraleiter mit kritischen Temperaturen von  $T_c = 4,06 \text{ K}$  ( $\text{Bi}_3\text{Ni}$ ) und  $4,02 \text{ K}$  (BiNi) [198]. Die Synthese röntgenographisch phasenreiner Volumenproben ist über die Schmelze nahezu unmöglich, da sich beide Verbindungen peritektisch zersetzen [188, 195].

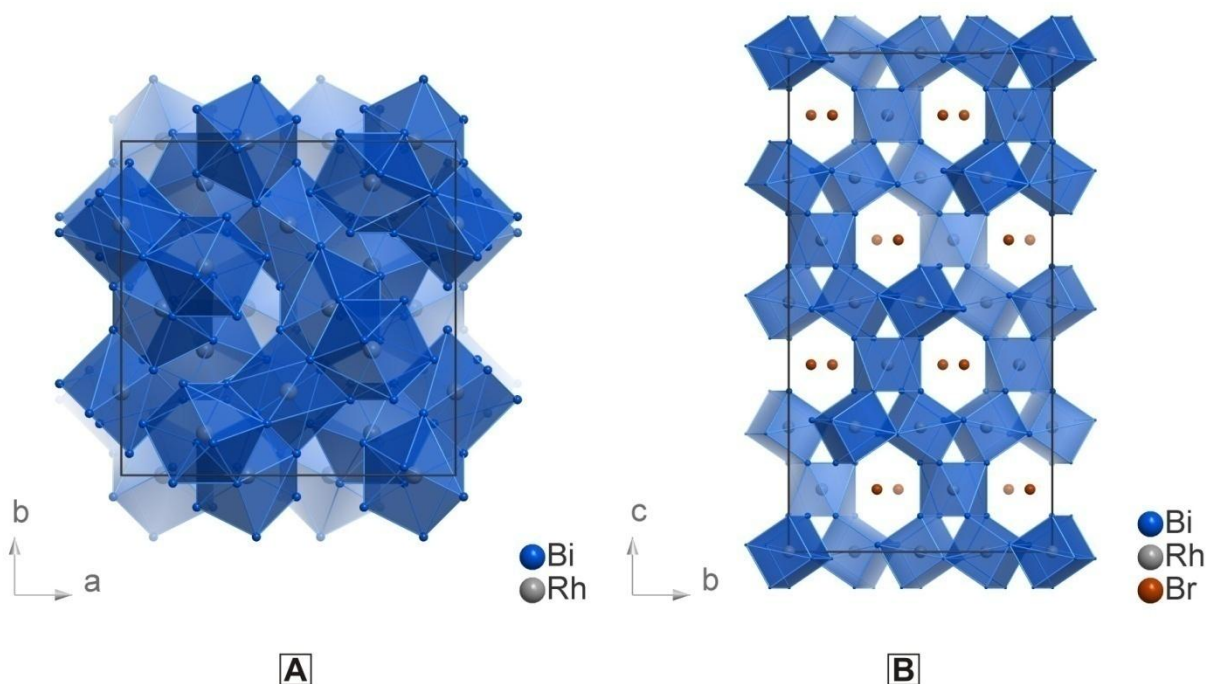
## Phasen des binären Systems Bi/Rh

Im binären System Bi/Rh sind neben der Verbindung  $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$  vier Phasen des Typs  $\text{Bi}_n\text{Rh}$  ( $n = 1 - 4$ ) bekannt (Abbildung 4.8 A) [133]. Die Verbindung  $\text{Bi}_3\text{Rh}$ , welche isostrukturell zu  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  ist (vgl. Abbildung 4.6), kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pnma$  (Nr. 62) mit den Zellparametern  $a = 8,868(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 4,240(4) \text{ \AA}$  und  $c = 11,378(4) \text{ \AA}$  [188].  $\text{BiRh}$  kristallisiert hingegen in der hexagonalen Raumgruppe  $P6_3/mmc$  (Nr. 194) im Nickelarsenid-Typ (NiAs) mit den Zellparametern  $a = 4,083(1) \text{ \AA}$  und  $b = 5,667(2) \text{ \AA}$  (Abbildung 4.8 B – E) [199, 200]. Für Verbindungen in diesem Strukturtyp sind Phasenbreiten charakteristisch, womit Fehlordnungen in der Kristallstruktur einhergehen, welche einer statistischen Verteilung unterliegen.



**Abbildung 4.8:** [A] Ausschnitt aus dem Phasendiagramm des binären Systems Bi/Rh [133]; [B] Elementarzelle der intermetallischen Phase  $\text{BiRh}$ ; [C] Gegenüberstellung typischer Polyeder innerhalb der Kristallstruktur von  $\text{BiRh}$ ; [D] Rhodiumatome in den Oktaederlücken durchgehender Stränge flächenverknüpfter verzerrter Oktaeder bilden für sich ein primitives hexagonales Gitter und koordinieren ihrerseits die Bismutatome in Form trigonaler Prismen.

Die intermetallische Phase  $\text{Bi}_4\text{Rh}$  kristallisiert in der kubischen Raumgruppe  $Ia\bar{3}d$  (Nr. 230) mit dem Zellparameter  $a = 14,928 \text{ \AA}$  [189], wobei die Kristallstruktur aus kantenverknüpften  $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Polyedern aufgebaut ist (Abbildung 4.9 A). Dieses Strukturmotiv findet sich auch innerhalb der Kristallstruktur der ternären Verbindung  $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2 = (\text{Bi}_4\text{Rh})_3\text{Br}_2$  [201], einem so genannten „porösen“ Metall, wieder (Abbildung 4.9 B).



**Abbildung 4.9:** Ausschnitt aus der [A] kubischen Kristallstruktur von  $\text{Bi}_4\text{Rh}$  mit den typischen kantenverknüpften  $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Polyedern und [B] Kristallstruktur von  $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$  [201]. Kantenverknüpfte  $[\text{RhBi}_{8/2}]$ -Würfel und quadratische Antiprismen bilden ein Raumnetzwerk, in dessen chirale Kanäle Bromid-Ionen eingelagert sind.

Die intermetallische Phase  $\alpha\text{-Bi}_2\text{Rh}$  ist bislang wenig untersucht. Sie wurde erstmals von *Zhdanov* und *Kuzmin* im Jahr 1961 synthetisiert und kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14) mit den Zellparametern  $a = 6,9207(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,7945(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,9613(4) \text{ \AA}$  und  $\beta = 117,735(6)^\circ$  [202, 203]. Mit Ausnahme von  $\text{BiRh}$  zersetzen sich die übrigen Phasen im System  $\text{Bi-Rh}$  peritektisch bei  $433^\circ\text{C}$  ( $\text{Bi}_3\text{Rh}$ ),  $466^\circ\text{C}$  ( $\text{Bi}_4\text{Rh}$ ) bzw.  $776^\circ\text{C}$  ( $\text{Bi}_2\text{Rh}$ ), was die Synthese röntgenographisch phasenreiner Volumenproben über die Schmelze nahezu unmöglich macht. Einzig über die Methode der Heißzentrifugation konnten bislang positive Synthesergebnisse in Form kompakter Volumenproben erzielt werden [192].

#### 4.4.2 Experimentelles

Im Folgenden wird die mikrowellenunterstützte Niedertemperaturmethode zur Synthese mesoskopischer Proben anhand der gewählten Modellphasen  $\text{Bi}_3\text{Ni}$ ,  $\text{BiNi}$  und  $\text{Bi}_n\text{Rh}$  ( $n = 1 - 4$ ) beschrieben. Dabei basieren alle Angaben auf den – durch umfangreiche methodische Untersuchungen – optimierten Parametern Synthesetemperatur, Reaktionszeit, Art des Polyols und des Metallsalzes.

#### Synthesevorschrift

Standardmäßig wurden die verwendeten Chemikalien (Tabelle 4.4) jeweils, entsprechend den in Tabelle 4.5 aufgeführten Einwaagen, in einem Rollrandschnappdeckelglas ( $V = 50 \text{ ml}$ ) zusammen mit 20 ml Ethylenglykol vorgelegt und bei Raumtemperatur gerührt, bis klare Lösungen resultierten. Lediglich im Fall von Bismutacetat resultierten bei Raumtemperatur milchige Suspensionen. Die Lösungen und Suspensionen wurden jeweils in den Referenzbehälter (vgl. Abbildung 4.4) überführt, dieser verschlossen in die Mikrowelle eingebracht und mit dem Temperatursensor verbunden. Die Aufheizung erfolgte innerhalb von zwei Minuten auf die Zieltemperatur von  $240^\circ\text{C}$ , welche über einen Zeitraum von 30 min (Bi/Ni) bzw. 60 min (Bi/Rh) gehalten wurde. Es resultierten ausnahmslos feindisperse, dunkelgraue bis schwarze Pulver. Diese wurden durch Zentrifugieren abgetrennt, mehrfach abwechselnd mit Ethanol und Wasser gewaschen und über Nacht im dynamischen Feinvakuum ( $p \approx 0,1 \text{ Pa}$ ) getrocknet.

**Tabelle 4.4:** Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel.

Substanz	Formel	Reinheit	Anbieter/Hersteller
Bismut(III)nitrat-Pentahydrat	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	98,5 %	Riedel-de Haën
Bismut(III)acetat	$\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	99,99 %	Sigma Aldrich
Nickel(II)acetat-Tetrahydrat	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99 %	Merck
Nickel(II)nitrat-Hexahydrat	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	96 %	Riedel-de Haën
Rhodiumacetat (Dimer)	$[\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2$	98 %	Alfa Aesar
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	99 %	AHK Berkel
Ethylenglykol	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	99,5 %	Fluka

**Tabelle 4.5:** Einwaagen der Edukte;  $V_{EG}$  = Volumen an Ethylenglykol.

	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		$\text{Bi}(\text{CH}_3\text{COO})_3$		$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		$[\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COO})_2]_2$		$V_{EG}$
	$n$ [mmol]	$m$ [mg]	$n$ [mmol]	$m$ [mg]	$n$ [mmol]	$m$ [mg]	$n$ [mmol]	$m$ [mg]	[ml]
BiNi	0,15	72,8	-	-	0,15	37,4	-	-	20
$\text{Bi}_3\text{Ni}$	-	-	0,3	115,9	0,1	24,9	-	-	
BiRh	-	-	0,1	38,6	-	-	0,1	22,1	
$\text{Bi}_2\text{Rh}$	-	-	0,2	77,2	-	-	0,1	22,1	
$\text{Bi}_3\text{Rh}$	-	-	0,3	115,9	-	-	0,1	22,1	
$\text{Bi}_4\text{Rh}$	-	-	0,4	154,4	-	-	0,1	22,1	

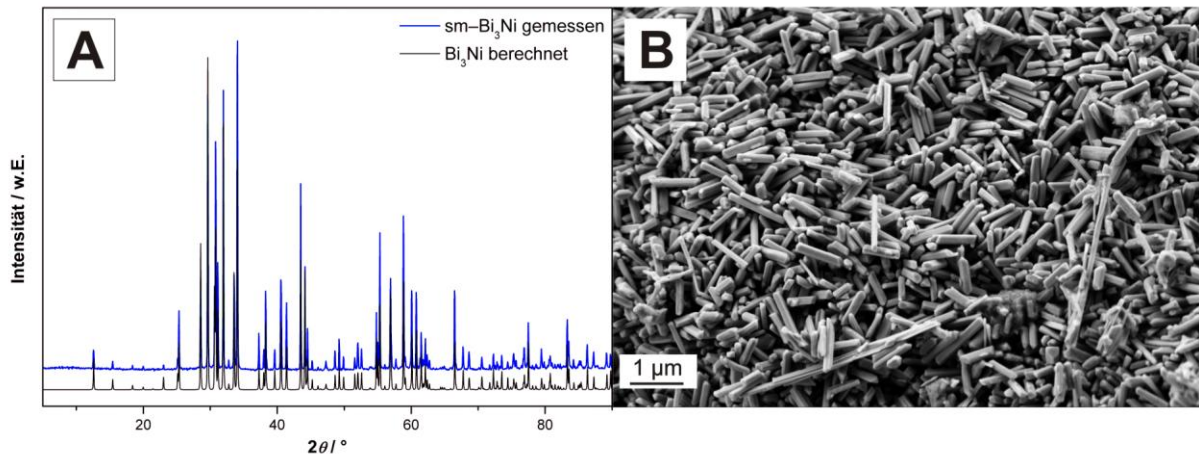
#### 4.4.3 Ergebnisse und Diskussion

##### Phasen des binären Systems Bi/Ni ( $\text{Bi}_3\text{Ni}$ , BiNi)

Während sich  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  bereits bei einer Temperatur von 469 °C peritektisch zersetzt und somit eine phasenreine Kristallisation aus der Schmelze nahezu ausgeschlossen ist, ist die Synthese röntgenographisch phasenreiner Proben über die Niedertemperaturmethode unter Verwendung von Bismut(III)acetat und Nickel(II)acetat-Tetrahydrat möglich (Abbildung 4.10 A).

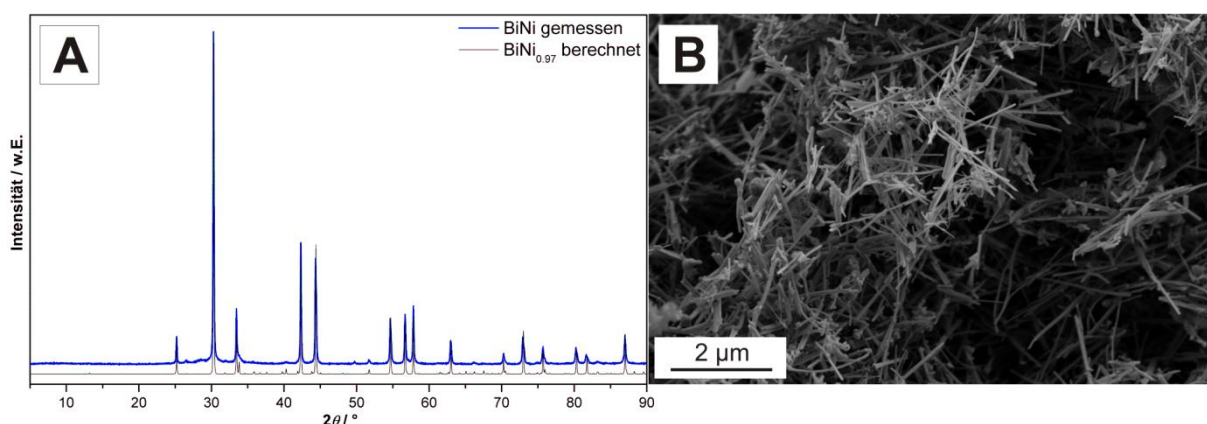
Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der Proben zeigen zudem eine interessante Strukturierung in Gestalt gleichförmiger Stäbchen mit Abmessungen von ca. 200 nm x 600 nm (Abbildung 4.10 B). Dieses Material erhielt für alle folgenden Untersuchungen die Bezeichnung submikroskaliges  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  (sm- $\text{Bi}_3\text{Ni}$ ). Die im Röntgenpulverdiffraktogramm signifikanten Unterschiede zu den berechneten Reflexintensitäten (Abbildung 4.10 A) sind Folge starker Textur der stäbchenförmigen Proben auf dem Flachbettprobenträger.

Die Elementaranalyse bestätigt die chemische Zusammensetzung von Bi:Ni = 3:1 und die Stickstoffphysisorptionsmessung ergibt für sm- $\text{Bi}_3\text{Ni}$  eine spezifische Oberfläche von  $4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .



**Abbildung 4.10:** [A] Röntgenpulverdiffraktogramm einer aus der Umsetzung von Bismut(III)acetat und Nickel(II)acetat-Tetrahydrat synthetisierten submikroskaligen  $\text{Bi}_3\text{Ni}$ -Probe. Blau: gemessene Probe; Schwarz: aus Einkristalldaten berechnetes Beugungsdiagramm [190]; [B] In der rasterelektronenmikroskopischen Abbildung sind homogene stäbchenförmige Partikel mit Abmessungen von ca. 200 nm x 600 nm zu erkennen.

Ebenso erfolgreich wie im Fall von  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  ist die Synthese röntgenographisch phasenreiner Proben der nickelreicheren Phase  $\text{BiNi}$  – jedoch nur bei Verwendung von Bismut(III)nitrat-Pentahydrat und Nickel(II)acetat-Tetrahydrat (Abbildung 4.11 A). REM-Untersuchungen zeigen hierbei Partikel in Form von Nadeln mit Durchmessern von wenigen Nanometern und Längen von mehreren Mikrometern (Abbildung 4.11 B). Untersuchungen zur chemischen Zusammensetzung mittels ICP-OES bestätigen innerhalb der Fehlergrenzen die Einwaage von  $\text{Bi:Ni} = 1:1$ .

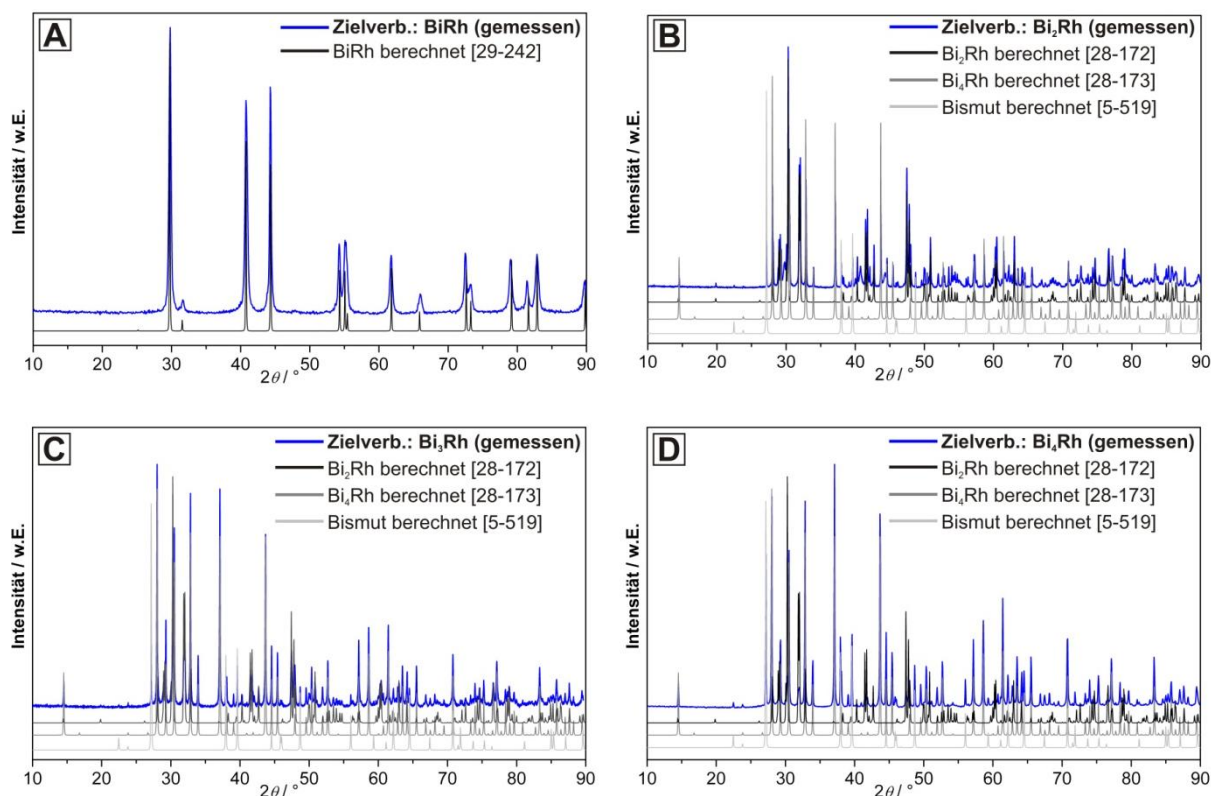


**Abbildung 4.11:** [A] Röntgenpulverdiffraktogramm einer aus der Umsetzung von Bismut(III)nitrat-Pentahydrat und Nickel(II)acetat-Tetrahydrat synthetisierten  $\text{BiNi}$ -Probe. Blau: gemessene Probe; Schwarz: aus Einkristalldaten berechnetes Beugungsdiagramm [191]; [B] Die REM-Abbildung zeigt sehr dünne (ca. 10 nm) und mehrere Mikrometer lange Nadeln.



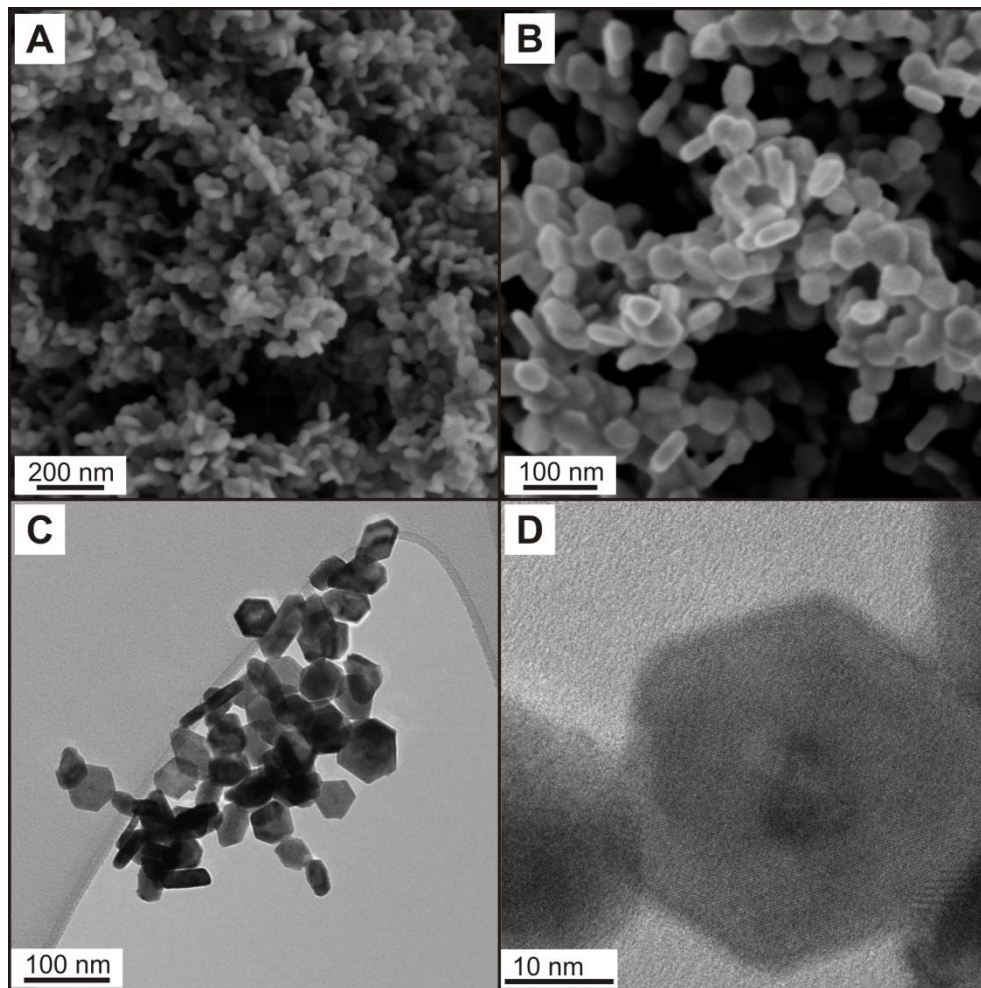
### Phasen des binären Systems Bi/Rh (BiRh, Bi<sub>2</sub>Rh, Bi<sub>3</sub>Rh, Bi<sub>4</sub>Rh)

Versuche der Synthese phasenreiner Proben des Typs Bi<sub>n</sub>Rh ( $n = 1 - 4$ ) unter Verwendung von Bismut(III)acetat und Rhodium(II)acetat gelingen lediglich im Fall der Phase BiRh (Abbildung 4.12 A). Untersuchungen zur chemischen Zusammensetzung mittels EDX bestätigen innerhalb der Fehlergrenzen die Einwaage von Bi:Rh = 1:1. Die Diffraktogramme von Proben aus Synthesen der Zielverbindungen Bi<sub>2</sub>Rh und Bi<sub>4</sub>Rh zeigen stets Produktgemische der jeweils gewünschten Phase mit der entsprechenden bismutreicheren bzw. -ärmeren binären Phase in Gegenwart von elementarem Bismut (Abbildung 4.12 B, D). Vollkommen unmöglich scheint die Synthese von Bi<sub>3</sub>Rh. Versuche diese Phase gezielt zu synthetisieren, führen unweigerlich zu Phasengemischen aus Bi<sub>4</sub>Rh und Bi<sub>2</sub>Rh sowie elementarem Bismut (Abbildung 4.12 C). Dies ist mit Blick auf das Phasendiagramm [133] (Abbildung 4.8 A) durchaus verständlich, da der Existenzbereich von Bi<sub>3</sub>Rh (336 - 433 °C) deutlich über der Reaktionstemperatur von 240 °C beginnt.



**Abbildung 4.12:** Röntgenpulverdiffraktogramme repräsentativer Proben aus optimierten Synthesen von Verbindungen des Typs Bi<sub>n</sub>Rh ( $n = 1 - 4$ ) durch Umsetzung von Bismut(III)acetat und Rhodium(II)acetat.

In REM- und TEM-Untersuchungen zeigen die röntgenographisch phasenreinen BiRh-Proben homogene, wohl definierte, sechsfach facettierte, plättchenartige Partikel mit einem mittleren Durchmesser von ca. 50 nm und Dicken < 10 nm (Abbildung 4.13). Diese Beobachtungen korrelieren sehr gut mit dem zu erwartenden Habitus von Kristalliten dieser Verbindung, welche im NiAs-Typ [200] kristallisiert.

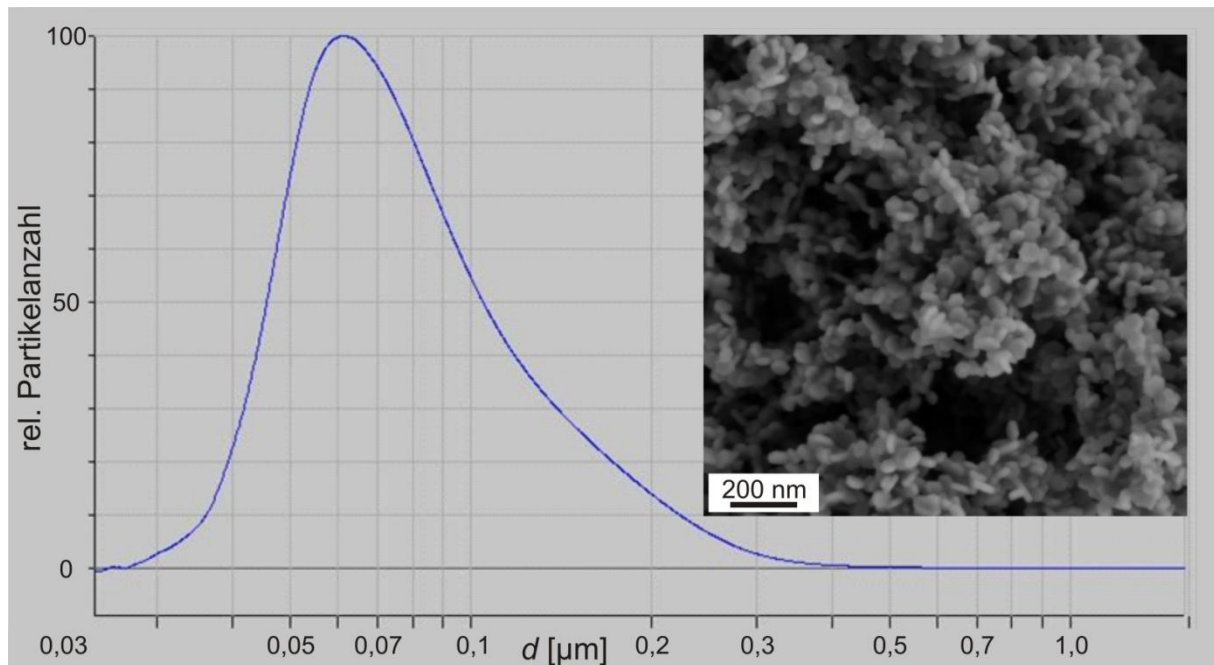


**Abbildung 4.13:** Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Untersuchungen einer repräsentativen BiRh-Probe: [A, B] hochauflösende REM-Abbildungen; [C, D] hochauflösende TEM-Abbildungen. Die Probe zeigt homogene, wohl definierte, sechsfach facettierte, plättchenartige Partikel mit einem mittleren Durchmesser von ca. 50 nm und Dicken < 10 nm

In Ergänzung zu den elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurde die Partikelgröße der BiRh-Nanopartikel mittels Scheibenzentrifuge bestimmt (Abbildung 4.14). Nach erfolgter Kalibrierung des Gerätes (vgl. Kapitel 2.9) wurden 1,8 mg der BiRh-Probe in 1 ml entionisiertem Wasser suspendiert und bei  $6000 \text{ min}^{-1}$  gemessen. Mithilfe des Auswerteprogramms sind folgende Werte ermittelt worden: Partikelgrößenverteilung von



30 – 200 nm, Masse = 272,7  $\mu\text{g}$  sowie eine Partikelanzahl =  $2,24 \cdot 10^{10}$ . Bezogen auf die Partikelgrößenverteilung korrelieren diese Ergebnisse sehr gut mit denen der elektronenmikroskopischen Untersuchungen.



**Abbildung 4.14:** Mittels Scheibenzentrifuge bestimmte Partikelgrößenverteilung einer repräsentativen BiRh-Probe. Das Tailing im Bereich zwischen 100 und 200 nm ist vermutlich auf etwaige Agglomerate zurückzuführen. Inset: hochauflösende REM-Abbildung der Probe.

## 4.5 Templatgestützte Synthese der intermetallischen Phase $\text{Bi}_3\text{Ni}$

### 4.5.1 Vorbetrachtungen

In Ergänzung zu der direkten mikrowellenunterstützten Umsetzung von Metallsalzlösungen in Ethylenglykol sollte versucht werden, die Partikelgröße sowie die Partikeldimension gezielt unter Verwendung eines geeigneten Templates einzustellen.

Basis für diese Untersuchungen stellte das hexagonal geordnete Oxid SBA-15 [153] dar, welches ein Vertreter aus der Klasse der mesoporösen Materialien (Porendurchmesser von 2 – 50 nm) ist [204]. Aufgrund der geordneten Porenstruktur mit definierter Porengröße, hohen spezifischen Oberflächen und Porenvolumina, aber auch der hohen thermischen und chemischen Stabilität ist SBA-15 neben anderen bekannten  $\text{SiO}_2$ -Materialien als so genanntes exo-Templat für die Synthese von Nanopartikeln sowie als Trägersystem für nanostrukturierte, katalytisch aktive Materialien von hohem Interesse [205 – 208]. Für die Synthese innerhalb der Poren, welche ihrerseits als Nanoreaktionskammern dienen, müssen geeignete Vorstufen in das Harttemplat infiltriert und anschließend zur Reaktion gebracht werden. SBA-15 bietet im Gegensatz zu mesoporösen Kohlenstoffmaterialien (z. B. hexagonal geordnetes CMK-3) den Vorteil, dass für den Erhalt der Nanopartikel durch die Entfernung der Matrix keine zusätzliche thermische Belastung für die Proben vonnöten ist, sondern dies mithilfe von wässriger HF- oder NaOH-Lösung bei Raumtemperatur erfolgt. Zudem besteht, neben der Synthese sphärischer Nanopartikel, durch mehrfache Infiltration in das SBA-15-Material, die Hoffnung der Ausbildung von Negativstrukturen in Form anisotroper Nanopartikel innerhalb der röhrenförmigen Mesoporen im Sinne eines Nanocastings. Für die Modellphase  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  wurde sich aus zwei Gründen entschieden: Einerseits sind die klaren Lösungen der  $\text{Bi}^{3+}$ - und  $\text{Ni}^{2+}$ -Spezies Voraussetzung für das Infiltrieren in das Harttemplat und andererseits liefern die Synthesen in Lösung lediglich mesoskopische Partikel (vgl. Kapitel 4.4.2).

### 4.5.2 Experimentelles

Die Untersuchungen zur templatgestützten Synthese der intermetallischen Phase  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  erfolgten in Kooperation mit der Professur für Anorganische Chemie I der TU Dresden. Die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel sind in Tabelle 4.6 aufgeführt.

**Tabelle 4.6:** Chemikalien und Lösungsmittel für die templatgestützte Synthese von  $\text{Bi}_3\text{Ni}$ .

Substanz	Formel	Reinheit	Anbieter/Hersteller
Bismut(III)nitrat-Pentahydrat	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	98,5 %	Riedel-de Haën
Nickel(II)nitrat-Hexahydrat	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	96 %	Riedel-de Haën
Pluronic P123	$\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$	~ 100 %	Aldrich
Tetraethylorthosilikat (TEOS)	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$	98 %	Acros Organics
Natriumhydroxid	$\text{NaOH}$	< 99 %	Merck
Flußsäure 40 Gew.-%	$\text{HF}_{\text{aq}}$	40 %	VWR
Salzsäure 37 Gew.-%	$\text{HCl}_{\text{aq}}$	37 %	BASF
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	99 %	AHK Berkel
Ethylenglykol	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	99,5 %	Fluka

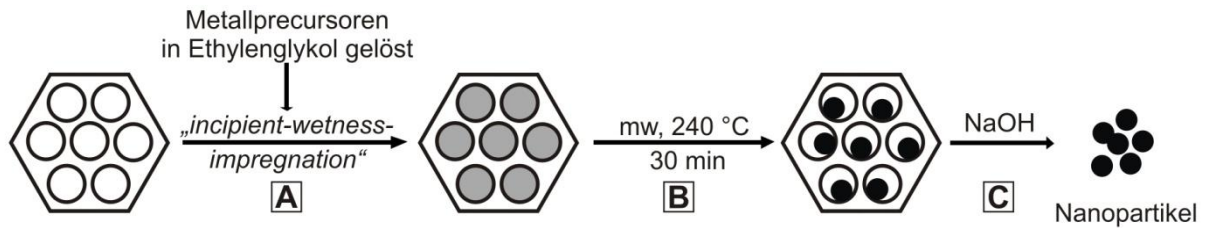
### Synthese des geordneten mesoporösen Oxids SBA-15

Die Synthese von SBA-15 erfolgte entsprechend der von *Zhao* et al. entwickelten Hydrothermalmethode unter Verwendung des Triblockcopolymers Pluronic P123 [209]. Hierfür wurden 4 g Pluronic P123 in einer Mischung aus 71,8 g entionisiertem Wasser und 2,2 g konzentrierter Salzsäure unter intensivem Rühren innerhalb von 24 h bei 35 °C Wasserbadtemperatur vollständig gelöst. Zu dieser Lösung wurden zügig 7,9 g TEOS gegeben und für weitere 24 h bei 35 °C gerührt. Die resultierende milchige Suspension wurde anschließend in einen Teflonautoklav überführt und für 24 h bei 130 °C unter statischen Bedingungen getempert. Nach Abkühlen des Autoklaven wurde das feste, weiße Produkt abfiltriert, mit einem Gemisch aus Ethanol und konz. Salzsäure (Volumenverhältnis Ethanol:konz.  $\text{HCl}$  = 22:1) gewaschen, im Trockenschrank für 2 h bei 100 °C getrocknet und anschließend in einem zweistufigen Temperaturprogramm bei 180 °C ( $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ , 3 h) bzw. 550 °C ( $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ , 5 h) kalziniert. Die  $\text{SiO}_2$ -Ausbeute betrug 98 – 100 %.

**Synthese von Bi<sub>3</sub>Ni-Nanopartikeln mittels Infiltrationsmethode**

In Abbildung 4.15 ist der allgemeine Syntheseweg intermetallischer Nanopartikel über die Methode der Infiltration in das Harttemplat sowie das Herauslösen der Partikel schematisch veranschaulicht.

Für die Synthese der Bi<sub>3</sub>Ni-Nanopartikel wurde zunächst in einem 50-ml-Rollrand-schnappdeckelglas eine Precursorlösung von Bismut(III)nitrat-Pentahydrat und Nickel(II)nitrat-Hexahydrat in Ethylenglykol entsprechend der nominellen Zusammensetzung der Zielphase hergestellt. Die aus methodischen Untersuchungen ermittelte optimale Konzentration von Bismut(III)nitrat-Pentahydrat in Ethylenglykol beträgt 0,15 mol·l<sup>-1</sup>. Im Anschluss erfolgte die Imprägnierung des Templates (Kompositsynthese). Hierzu wurde das Templat SBA-15 (weißer, feinpulvriger Stoff) tropfenweise mit der Precursorlösung in einer Porzellanschale infiltriert. Das exakte Volumen an zu infiltrierender Lösung orientierte sich dabei am Porenvolumen des verwendeten SBA-15. Dieses wurde im Vorfeld mittels Stickstoffphysisorptionsmessungen bei  $p/p_0 = 0,99$  bestimmt. Diese Vorgehensweise wird „*Prinzip der beginnenden Feuchte*“ (engl. Incipient-Wetness-Impregnation) genannt, wodurch sichergestellt wird, dass die Precursorlösung vom Templat wie ein Schwamm „aufgesaugt“ wird, vorrangig innerhalb der Porenkanäle vorliegt und der Anteil außen anhaftender Lösung minimal ist. Anschließend wurde das hellgrün gefärbte Pulver in den Mikrowellen-Tefloneinsatz überführt, mit 10 ml Ethylenglykol überschichtet, in die Mikrowelle eingebracht und bei einer Temperatur von 240 °C für 30 min zur Reaktion gebracht. Es resultierten homogene, schwarze Pulver. Diese wurden durch Zentrifugieren von der überstehenden Lösung abgetrennt, abwechselnd mit Ethanol und Wasser gewaschen und über Nacht unter dynamischem Vakuum getrocknet. Die vollständige Entfernung der SiO<sub>2</sub>-Matrix erfolgte durch zweimalige, jeweils dreistündige Behandlung mittels verdünnter NaOH-Lösung. Die isolierten Partikel wurden abzentrifugiert und mehrfach abwechselnd mit Ethanol und Wasser gewaschen, bis die Waschlösung pH-neutral war. Die Kontrolle des pH-Wertes erfolgte mittels Unitestpapier. Der pH-neutrale Feststoff wurde über Nacht unter dynamischem Vakuum getrocknet. Vorversuche zur Auflösung des SiO<sub>2</sub>-Templates mit Flußsäure endeten stets in der Zersetzung der intermetallischen Phase unter Bildung von Bismuttrifluorid (BiF<sub>3</sub>).



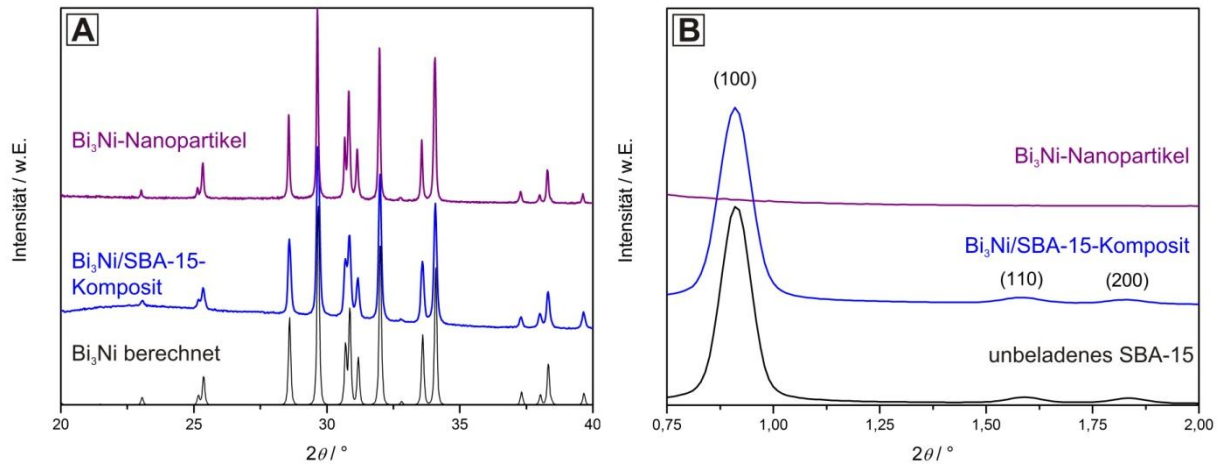
**Abbildung 4.15:** Schematische Darstellung der Synthese intermetallischer Nanopartikel unter Verwendung des mesoporösen Oxides SBA-15 [153] als strukturdirigierendes Templat. [A] Infiltration der Precursorlösung in das SBA-15 bis zur „beginnenden Feuchte“; [B] mikrowellenunterstützte Reduktion der Precursorlösung zur intermetallischen Phase innerhalb der Poren des Templates (= Komposit); [C] Herauslösen der Nanopartikel durch Auflösen des  $\text{SiO}_2$ -Templates mittels verdünnter NaOH-Lösung.

#### 4.5.3 Ergebnisse und Diskussion

##### $\text{Bi}_3\text{Ni}/\text{SBA-15}$ -Komposit und $\text{Bi}_3\text{Ni}$ -Nanopartikel

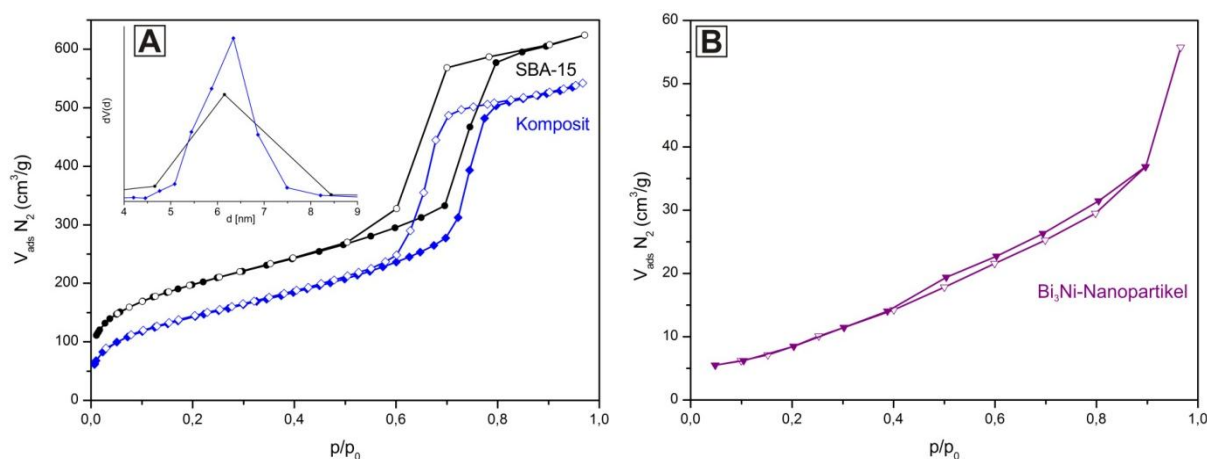
In den Röntgenpulverdiffraktogrammen (Abbildung 4.16 A), sowohl des Komposits als auch der herausgelösten Nanopartikel, können alle Reflexe denen der intermetallischen Phase  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  [190] zugeordnet werden. Die geringe Streukraft des  $\text{Bi}_3\text{Ni}/\text{SBA-15}$  Komposits ist bedingt durch die geringe Menge an Material in den Poren sowie durch die Abschirmung der amorphen  $\text{SiO}_2$ -Matrix, welche ebenso Ursache für das erhöhte Untergrundsignal im Bereich von  $20^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$  ist.

Die Untersuchungen mittels Kleinwinkel-Röntgenpulverdiffraktometrie zeigen für das reine SBA-15 und das  $\text{Bi}_3\text{Ni}/\text{SBA-15}$ -Komposit einen intensitätsstarken sowie zwei intensitätsschwächere Reflexe auf, welche als 100, 110 und 200 der hexagonal geordneten Templatstruktur ( $P6mm$ ) indiziert werden können (Abbildung 4.16 B). Dies zeigt, dass die geordnete Porenstruktur auch nach der Bildung der  $\text{Bi}_3\text{Ni}$ -Partikel intakt vorliegt. Der anhand des Reflexes 100 bestimmte Gitterabstand des Komposits stimmt mit dem des reinen SBA-15 überein ( $a = 10.5 \text{ nm}$ ). Das Fehlen jeglicher Reflexe bei kleinen Winkeln nach dem Auflösen des Templates zeigt ferner, dass die  $\text{Bi}_3\text{Ni}$ -Nanopartikel die geordnete Porenstruktur nicht nachbilden, sondern in Agglomerate zerfallen.



**Abbildung 4.16:** [A] Röntgenpulverdiffraktogramme unterschiedlicher Bi<sub>3</sub>Ni-Proben. Schwarz: aus Einkristalldaten berechnetes Beugungsdiagramm [190], blau: Bi<sub>3</sub>Ni/SBA-15-Komposit, violett: isolierte Bi<sub>3</sub>Ni-Nanopartikel; [B] Kleinwinkel-Röntgenpulverdiffraktogramme unterschiedlicher Bi<sub>3</sub>Ni-Proben. Schwarz: unbeladenes SBA-15, blau: Bi<sub>3</sub>Ni/SBA-15-Komposit, violett: isolierte Bi<sub>3</sub>Ni-Nanopartikel.

Desweiteren wurden Stickstoffphysisorptionsmessungen an dem reinen SBA-15 sowie an dem Bi<sub>3</sub>Ni/SBA-15-Komposit vor und nach dem Entfernen der mesoporösen Siliziumdioxidmatrix durchgeführt (Abbildung 4.17). Das unbeladene SBA-15 und das Bi<sub>3</sub>Ni/SBA-15-Komposit zeigen einen für mesoporöse Materialien charakteristischen Typ-IV-Isothermenverlauf. Für das Komposit ist dies ein zusätzlicher Beweis, dass die geordnete Porenstruktur des zugrunde liegenden Templates auch nach der Inkorporation der intermetallischen Phase erhalten bleibt. Die Beladung des Templates äußert sich in der signifikanten Verringerung der spezifischen Oberfläche und des Porenvolumens, was eine Folge der hohen Beladung mit Bi<sub>3</sub>Ni ist. Die Isotherme der aus dem Template herausgelösten Nanopartikel zeigt einen für unporöse Materialien charakteristischen Typ-II-Verlauf (Abbildung 4.17 B). Die spezifische Oberfläche der herausgelösten Bi<sub>3</sub>Ni-Nanopartikel beträgt  $32 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .



**Abbildung 4.17:** Stickstoffphysisorptionsisothermen von [A] SBA-15 sowie dem Bi<sub>3</sub>Ni/SBA-15-Komposit (Inset: BJH-Porenradienverteilungen) und [B] den aus dem Templat herausgelösten Bi<sub>3</sub>Ni-Nanopartikeln.

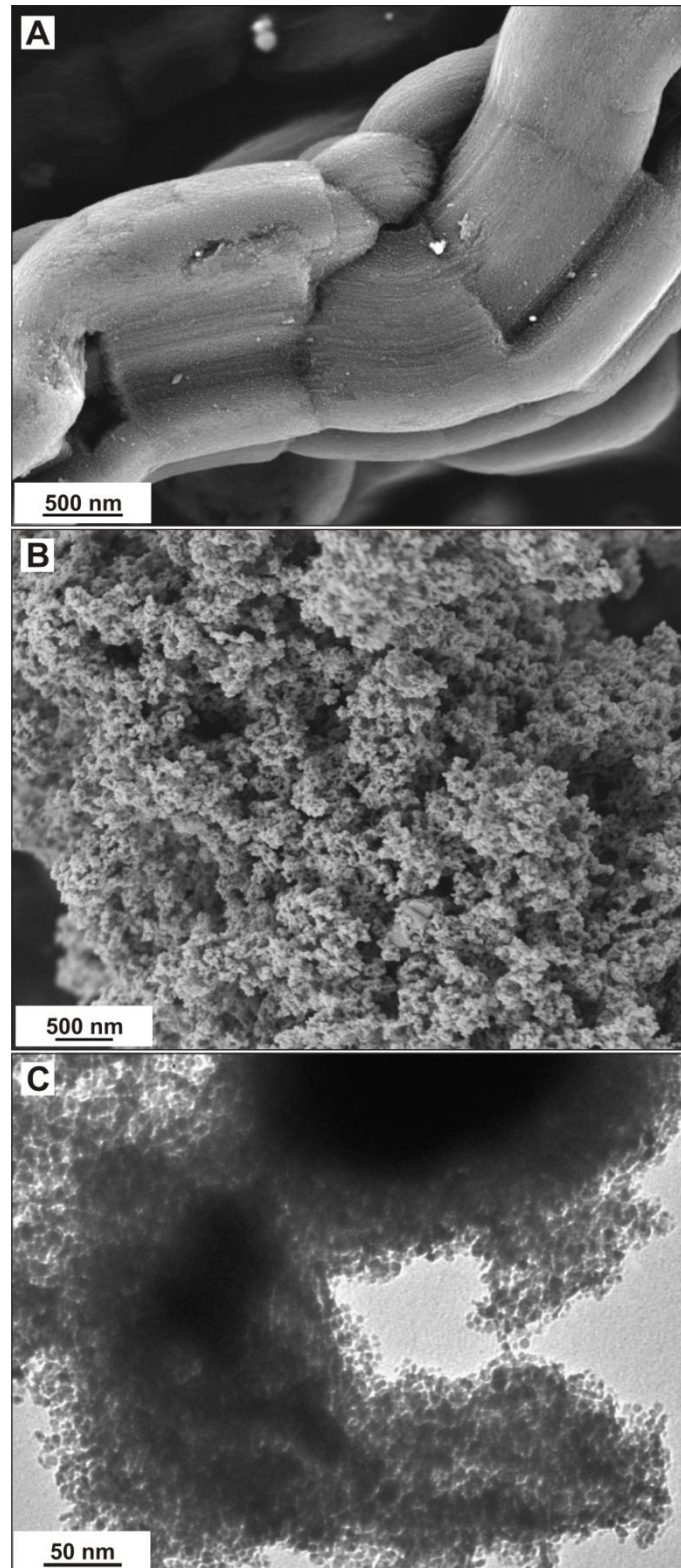
Die Kenngrößen des unbeladenen, geordneten mesoporösen Siliziumdioxids (SBA-15), des Bi<sub>3</sub>Ni/SBA-15-Komposits sowie der herausgelösten Bi<sub>3</sub>Ni-Nanopartikel sind zur besseren Übersicht in Tabelle 4.7 zusammengefasst.

**Tabelle 4.7:** Kenngrößen von SBA-15, Bi<sub>3</sub>Ni/SBA-15-Komposit und Bi<sub>3</sub>Ni-Nanopartikeln.  $S_g$  = spezifische Oberfläche;  $V_p$  = Porenvolumen und  $d_p$  = anhand des Desorptionsastes berechneter Porendurchmesser (siehe Kapitel 2.7).

Probe	$S_g \text{ [m}^2\cdot\text{g}^{-1}\text{]}$	$V_p \text{ [cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\text{]}$	$d_p \text{ [nm]}$
SBA-15	717	0,97	6,2
Bi <sub>3</sub> Ni/SBA-15-Komposit	526	0,84	6,3
Bi <sub>3</sub> Ni-Nanopartikel	32	-	-

Mittels elektronenmikroskopischer Methoden wurde der Prozess der templatgestützten Synthese beginnend mit der Bildung des Komposits bis hin zu den herausgelösten Partikeln dokumentiert und ist Abbildung 4.18 wiedergegeben. Anfangs zeigt die REM-Abbildung eines Bi<sub>3</sub>Ni/SBA-15-Komposits die intakte Struktur der SBA-15 Matrix und lässt bei genauerer Betrachtung die geordnete Porenstruktur erkennen (Abbildung 4.18 A). Diese kompakte Struktur geht bereits nach der ersten Behandlung mit verdünnter NaOH-Lösung verloren (Abbildung 4.18 B). Erst nach zweifacher Behandlung mit verdünnter Natronlauge zeigen TEM-Untersuchungen das Vorliegen von Agglomeraten homogener sphärischer Partikel mit Durchmesser < 10 nm (Abbildung 4.18 C). Diese Beobachtungen korrelieren sehr gut mit dem mittleren Porendurchmesser der Wirtstruktur des verwendeten SBA-15 (5 – 8 nm, Inset Abbildung 4.16).





**Abbildung 4.18:** [A] Rasterelektronenmikroskopische Abbildung eines  $\text{Bi}_3\text{Ni}/\text{SBA-15}$ -Komposits; [B] REM-Abbildung des Komposits nach der ersten Behandlung mit verd. NaOH-Lösung und [C] TEM-Abbildung der  $\text{Bi}_3\text{Ni}$ -Probe nach zweimaligem Auflösen mit verd. NaOH-Lösung. Deutlich zu erkennen sind Agglomerate von sphärischen Partikeln.



## 4.6 Modifizierung physikalischer Eigenschaften durch chemische Nanostrukturierung am Beispiel der intermetallischen Phase $\text{Bi}_3\text{Ni}$

### 4.6.1 Vorbetrachtungen

Starke mikroskopische und topologische Anisotropien nanostrukturierter Materialien können mit völlig veränderten, bislang weitgehend unerforschten physikalischen Eigenschaften einhergehen, die zumeist auf das hohe Oberflächen-Volumen-Verhältnis zurückzuführen sind. Ähnlich dem Größenquantisierungseffekt für Halbleiternanopartikel [210, 211] hat die Untersuchung von supraleitenden und magnetischen Eigenschaften nanoskaliger Materialien große Aufmerksamkeit geweckt [212]. Aktuell ist innerhalb der Fachliteratur neben Kohlenstoff-Nanoröhren und Graphen nur wenig über die Transporteigenschaften von komplexen, wenige Nanometer durchmessenden, metallischen und intermetallischen Leitern bekannt.

Deshalb wurde anhand der Modellphase  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  der Einfluss der Partikelgröße auf die Ausprägung der physikalischen Effekte — hier Supraleitung und Magnetismus — dieser neuartigen, größenbeschränkten Bismut-Übergangsmetallverbindung untersucht. Für vergleichende Untersuchungen standen hierfür folgende Proben von  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  zur Verfügung:

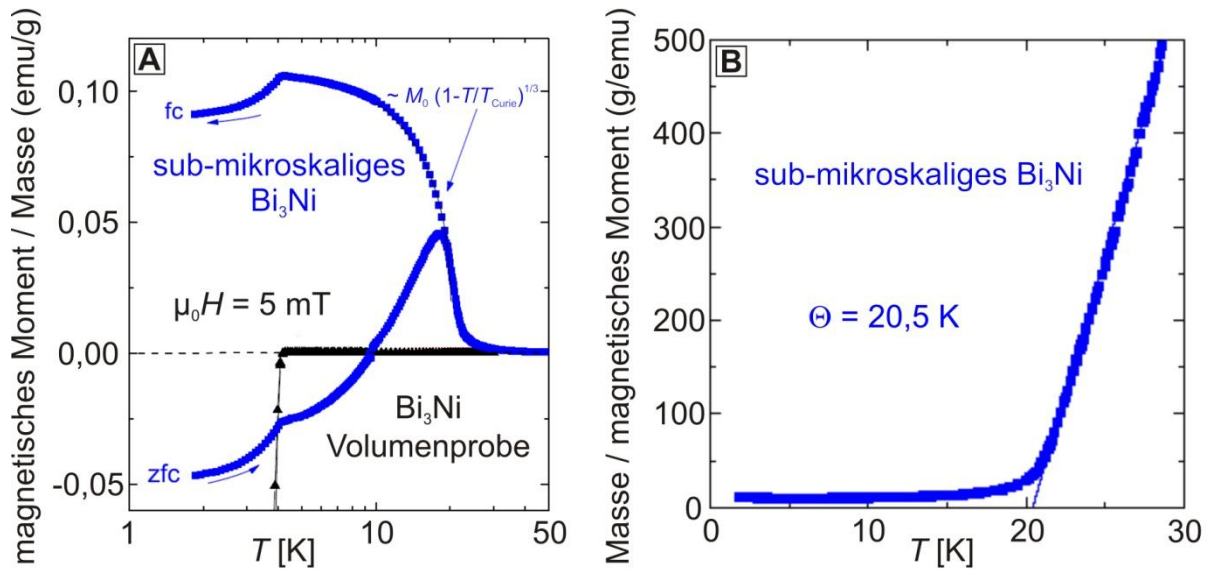
- Rekristallisierte Volumenprobe, welche mittels Reduktion aus  $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$  [192] bei 300 °C im Wasserstoffstrom synthetisiert wurde,
- aus freier Lösung generierte Kristallite mit  $l \approx 600$  nm und  $d \approx 200$  nm; so genanntes sub-mikroskaliges  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  (vgl. Kapitel 4.4.3) und
- in SBA-15 synthetisierte sphärische Partikel mit  $d < 8$  nm; so genannte  $\text{Bi}_3\text{Ni}$ -Nanopartikel (vgl. Kapitel 4.5.3).

Die statische Magnetisierung sowie die elektrischen Transporteigenschaften dieser Proben wurden mit hochauflösenden Messapparaturen im weiten Temperatur-Magnetfeldbereich bei  $1,8 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$  und  $0 \text{ T} < B < 14 \text{ T}$  in Kooperation mit dem Hochfeld-Magnetlabor des HZDR untersucht.

### 4.6.2 Ergebnisse und Diskussion

Während  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  als Volumenprobe bis zum Übergang in den supraleitenden Zustand (Typ-II) bei  $T_c = 4,06 \text{ K}$  ein Pauli-Paramagnet ist, zeigen alle meso-strukturierten Proben (sub-mikroskaliges  $\text{Bi}_3\text{Ni}$ ) Paramagnetismus und eine ferromagnetische Ordnung unterhalb einer Curie-Temperatur von rund 20,5 K (Abbildung 4.19). Unter Beibehaltung des

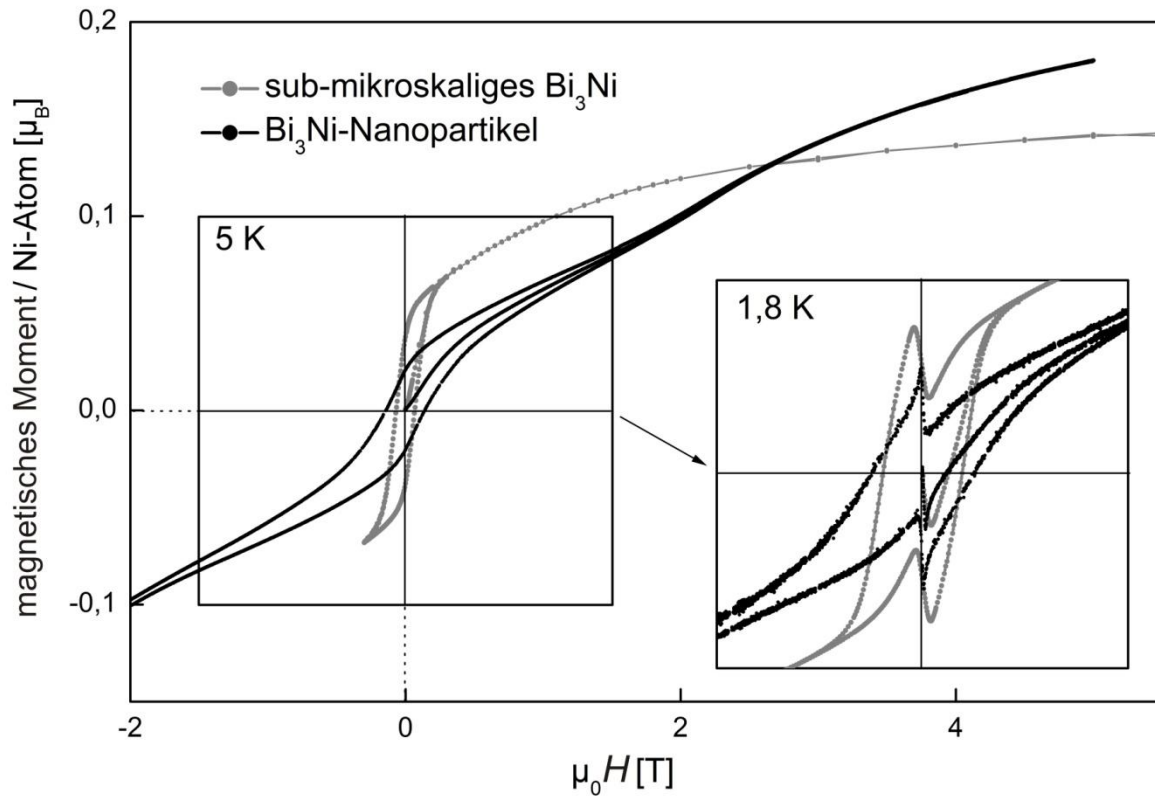
ferromagnetisch geordneten Zustandes tritt bei nahezu unveränderter Sprungtemperatur Supraleitung ein, was sich in einem diamagnetischen Magnetisierungsbeitrag äußert.



**Abbildung 4.19:** Temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen in einem Feld von  $\mu_0 H = 5$  mT an einer  $\text{Bi}_3\text{Ni}$ -Volumenprobe (schwarz) sowie einer sub-mikroskaligen Probe ( $l \approx 600$  nm,  $d \approx 200$  nm; blau). [A] Für  $T < T_c \approx 4$  K ist die diamagnetische Abschirmung des supraleitenden Zustandes, sowohl nach Nullfeld- (zfc) als auch Feldkühlung (fc), erkennbar. Im Gegensatz zur Volumenprobe liegt unterhalb  $T_{\text{Curie}} \sim \Theta$  ferromagnetische Ordnung vor, die auch im supraleitenden Zustand Bestand hat. [B] Während  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  als Volumenprobe Pauli paramagnetisch ist, zeigt sub-mikroskaliges  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  Curie-Weiss Verhalten mit einer positiven Weiss-Temperatur von  $\Theta = 20,5$  K.

Im supraleitenden Zustand zeigt sich sowohl beim sub-mikroskaligen  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  als auch bei den  $\text{Bi}_3\text{Ni}$ -Nanopartikeln, dass bei Anlegen eines äußeren Feldes nach vorausgegangener Nullfeld-Kühlung zunächst eine negative Magnetisierung aufgebaut wird, die für eine Feldkompensation im Probeninneren sorgt (Abbildung 4.20). Bei Überschreitung des unteren kritischen Magnetfeldes – für sub-mikroskaliges  $\text{Bi}_3\text{Ni}$   $B_{c1} \approx 14$  mT bzw.  $B_{c1} \approx 31$  mT für die  $\text{Bi}_3\text{Ni}$ -Nanopartikel, jeweils bei einer Temperatur  $T = 1,8$  K bestimmt – folgt die Magnetisierung der Probe dem Verlauf einer ferromagnetischen Hystereseschleife modifiziert durch die supraleitende *Shubnikov*-Phase für  $H < H_{c2}$ , wobei unter Feldminderung trotz remanentem (internem) Feld ein supraleitender, diamagnetischer Beitrag (vergleichbar mit dem der Neukurve) beobachtet wird. Die diamagnetische Abschirmung des Supraleiters sorgt hierbei für eine Verbreiterung der Hysterese und für eine Vergrößerung des Energieproduktes des Ferromagneten (Härtung des Ferromagneten). Dass dieser Effekt stark von der Partikelgröße und der Morphologie anhängig ist, zeigt sich in der magnetischen Koerzitivfeldstärke. Für sub-mikroskaliges  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  (quasi 1D) beträgt diese bei einer

Temperatur von  $T = 1,8$  K rund 0,3 T. Für die  $\text{Bi}_3\text{Ni}$ -Nanopartikel (quasi 0D) ergibt sich bei der gleichen Temperatur ein Wert von ca. 0,5 T. Die Sättigungsmagnetisierung pro Nickelatom in der Formeleinheit beträgt  $0,15 \mu_B$  für sub-mikroskaliges  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  bzw.  $0,22 \mu_B$  für die  $\text{Bi}_3\text{Ni}$ -Nanopartikel.



**Abbildung 4.20:** Feldabhängige Magnetisierungsmessungen bei unterschiedlichen Temperaturen an sub-mikroskaligem  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  ( $d \approx 200$  nm,  $l \approx 600$  nm) und sphärischen  $\text{Bi}_3\text{Ni}$ -Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von ca. 6 nm (aus SBA-15). Für  $T = 1,8$  K sind in beiden Hysteresen deutlich die diamagnetischen Abschirmungen des supraleitenden Zustandes erkennbar. Für  $T = 5$  K  $> T_c$  werden für beide Materialien schmalere Hystereseschleifen ohne diamagnetischen Beitrag beobachtet.

Diese zu beobachtende Koexistenz der antagonistischen Phänomene Ferromagnetismus und Supraleitung innerhalb einer Probe scheint ihre Ursache in den strukturellen bzw. morphologischen Gegebenheiten der meso- bzw. nanostrukturierten  $\text{Bi}_3\text{Ni}$ -Partikel zu haben. Tatsächlich gibt es nur sehr wenige Verbindungen, die sowohl ferromagnetische Ordnung als auch Supraleitung aufweisen, wobei es bei diesen Systemen nicht zu einer solch ausgeprägten Koexistenz der Phänomene kommt. Vielmehr wird dann meist ein so genanntes eintrittsinvariantes Verhalten beobachtet, bei dem das Material mit sinkender Temperatur zunächst supraleitend und bei weiterer Abkühlung ferromagnetisch,

jedoch wieder normalleitend wird, sodass es lediglich in einem kleinen Temperaturintervall zur gleichzeitigen Anwesenheit beider Zustände kommt. Konventionelle Supraleitung ist dadurch gekennzeichnet, dass sich je zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin zu einem sogenannten Singulett-Cooper-Paar binden. Die mikroskopische Theorie für dessen Beschreibung wurde vor rund 50 Jahren von *Bardeen*, *Cooper* und *Schrieffer* formuliert [213]. Ferromagnetische Austauschfelder begünstigen die Parallelstellung der Spins und haben somit eine paarbrechende Wirkung, was zu einer Unterdrückung konventioneller Supraleitung führt. So kann im Allgemeinen bereits das geringfügige Einmischen magnetischer Verunreinigungen im einstelligen Prozentbereich zu einer drastischen Reduktion der Sprungtemperatur führen (*Abrikosov-Gor'kov*-Theorie).

Für den vorliegenden Fall der Koexistenz einer ferromagnetischen als auch supraleitenden Phase könnte es sich um den äußerst seltenen Fall der Spin-Triplett-Paarung handeln. Hierbei werden Elektronen mit gleichgerichtetem Spin gepaart, so dass ferromagnetische Ordnung toleriert werden kann [214]. Voraussetzung ist jedoch eine antisymmetrische Ortswellenfunktion der Elektronen, die beispielsweise durch das Fehlen einer Inversionssymmetrie des Atomgitters induziert wird. Im Falle von nanostrukturiertem  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  wäre es denkbar, dass die in der Volumenprobe vorherrschende Inversionssymmetrie durch das hohe Oberfläche-Volumen-Verhältnis gebrochen wird.

## 4.7 Untersuchungen zur selektiven Semihydrierung von Acetylen

### 4.7.1 Motivation

Für die Industrie ist die Semihydrierung von Acetylen ( $C_2H_2$ ) ein wichtiger Prozess zur Herstellung von hochreinem Ethylen ( $C_2H_4$ ). Dieses dient seinerseits als Monomer für die Polymerisierung zu Polyethylen ( $C_{2n}H_{4n+2}$ ,  $n$  = Polymerisationsgrad), dem weltweit am meisten produzierten Kunststoff für Verpackungsmaterialien, Rohrleitungssysteme und Kabelisolierungen [215]. Ethylen selbst wird durch Spaltung leichter Alkane – das so genannte Steam- oder Naphthacracking – bei der Erdölraffination gewonnen. Hierbei wird als Nebenprodukt ca. 1 % Acetylen gebildet. Dieses wirkt als Katalysatorgift während der Polymerisation von Ethylen zu Polyethylen, weshalb es notwendig ist den Anteil an Acetylen im Ethylengasstrom auf weniger als 5 ppm zu reduzieren. Die Reinigung erfolgt üblicherweise durch die Semihydrierung von Acetylen, womit dieses Katalysatorgift in Ethylen umgewandelt wird. Für die Semihydrierung des Acetylen in Gegenwart von Ethylen wird vom Katalysator eine hohe Acetylen-Selektivität gefordert, um unerwünschte Nebenreaktionen, wie z. B. die vollständige Hydrierung von Acetylen zu Ethan ( $C_2H_6$ ), die Hydrierung von Ethylen selbst zu Ethan oder die Dimerisierung/Oligomerisierung beispielsweise zu 1,3-Butadien oder höheren  $C_4$ - oder  $C_6$ -Kohlenwasserstoffen [216], zu vermeiden. Im industriellen Maßstab eingesetzte Katalysatoren sind geträgerte Materialien, welche geringe Mengen des Nebengruppenelementes Palladium (0,01 – 0,1 Gew.-%) enthalten. Als Trägermaterial werden dabei Oxide, wie z. B. Aluminiumoxid ( $Al_2O_3$ ), verwendet. Diese Katalysatoren zeigen hohe Aktivitäten, aber nur eingeschränkte Selektivität hinsichtlich des Acetylen sowie unzureichende Langzeitstabilitäten [217, 218]. Die geringe Selektivität ist hierbei auf die während der Hydrierung entstehenden Spezies Ethan sowie  $C_4$ - und höhere Kohlenwasserstoffe zurückzuführen [219, 220], wodurch es aufgrund von Kohlenstoff- und Kohlenwasserstoffablagerungen auf der Katalysatoroberfläche zur Deaktivierung des Katalysators kommt.

Ein innovativer Ansatz zur Steigerung der Selektivität ist die Verwendung intermetallischer Verbindungen mit geeigneter Kristallstruktur als Katalysatoren. Man spricht hierbei vom Konzept der „*Isolierung aktiver Zentren*“ (engl. Active-Site Isolation) [221], welches auf der Vergrößerung der Metall-Metall-Abstände und der damit einhergehenden Reduzierung der Adsorptionsplätze auf der Katalysatoroberfläche beruht. Die auf diesem Konzept basierenden, bereits industriell verwendeten, ungeordneten Legierungen benötigen noch einen enormen Entwicklungsbedarf bezüglich ihrer Selektivität und Langzeitstabilität.

Bislang werden meist ungeordnete Legierungen des Typs Pd- $M$  ( $M$  = Metall, z. B. Ag [222]) eingesetzt, welche jedoch aufgrund der statistischen Besetzung der Gitterplätze vor allem das Problem der vermehrten Segregation von Metallatomen auf die Katalysatoroberfläche aufweisen. Diesbezüglich zeigen die geordneten intermetallischen Verbindungen PdGa und Pd<sub>3</sub>Ga<sub>7</sub> eine bemerkenswerte Steigerung der Selektivität bei vergleichsweise hoher Langzeitstabilität [223, 224]. In beiden Phasen liegen die katalytisch relevanten aktiven Zentren definiert vor, was sich neben einer höheren Stabilität unter den gegebenen Reaktionsbedingungen auch in einer deutlich reduzierten Segregation widerspiegelt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten die durch die mikrowellenunterstützte Niedertemperaturmethode synthetisierten und nachfolgend charakterisierten meso- und nanostrukturierten Proben der Verbindungen BiNi, Bi<sub>3</sub>Ni und BiRh unter dem Aspekt des Konzepts der „*Isolierung aktiver Zentren*“ hinsichtlich ihrer potentiellen katalytischen Aktivität zur selektiven Semihydrierung von Acetylen untersucht werden. Nach aktuellem Kenntnisstand sind keine Untersuchungen zu diesen Verbindungstypen in der Fachliteratur bekannt.

#### 4.7.2 Experimentelles

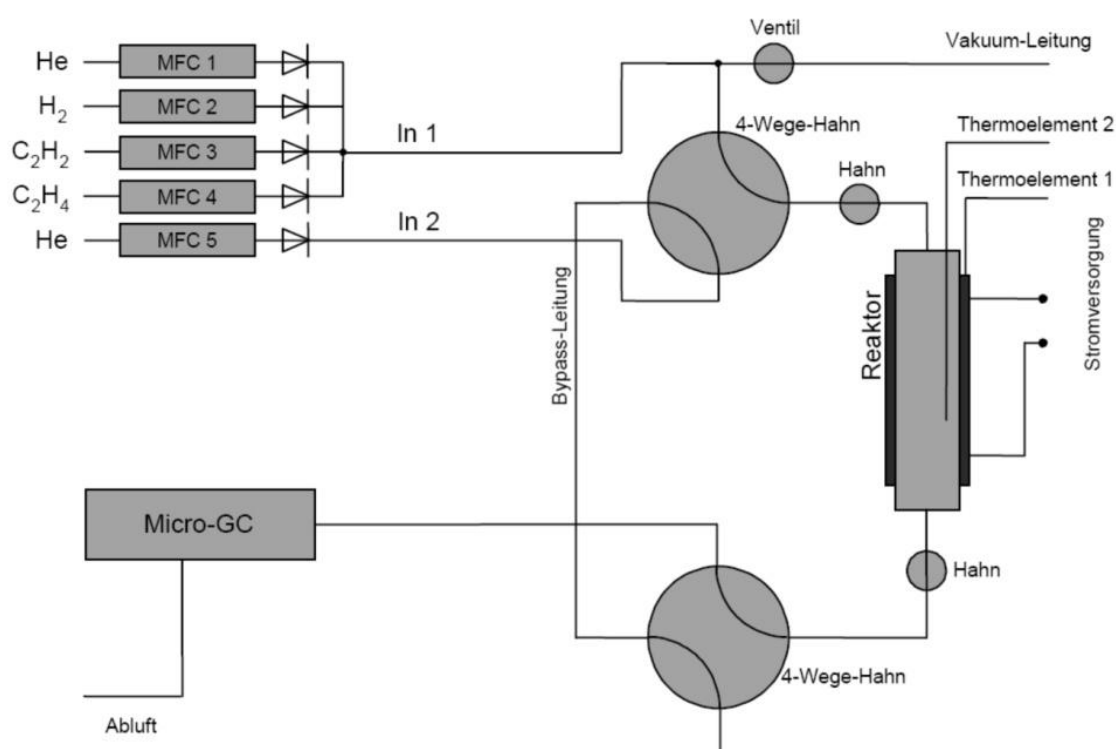
Die Untersuchungen zur selektiven Semihydrierung von Acetylen fanden in Kooperation mit dem Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe statt. Für die Katalysagemessungen standen folgende, aus Lösung generierte Proben zur Verfügung (vgl. Kapitel 4.4.3):

- BiNi-Nadeln ( $d < 10$  nm und  $l > 1$   $\mu$ m),
- submikroskopale Bi<sub>3</sub>Ni-Stäbchen ( $l \approx 600$  nm und  $d \approx 200$  nm) und
- BiRh-Nanopartikel (hexagonal facettierte Plättchen mit  $l \approx 50$  nm und  $d \approx 10$  nm).

#### Aufbau der Katalyseapparatur

Die katalytischen Untersuchungen wurden in einem Strömungsreaktor durchgeführt, welcher aus einem 300 mm langen Quarzglasrohr (Innendurchmesser: 7 mm) besteht, das seinerseits mit einer Glasfritte versehen ist und als Katalysatorbett dient (Abbildung 4.21) [225]. Während der Reaktion wurde über entsprechende Thermoelemente im Heizmantel und im Reaktor die Temperatur kontrolliert. Die Eduktgase wurden mithilfe von Mass-Flow-Controllern (Fa. *Bronkhorst*) gemischt. Der Gesamtdurchfluss betrug dabei 30 ml·min<sup>-1</sup>. Die Gaszusammensetzung wurde während der Experimente im Intervall von fünf Minuten durch

einen Micro-Gaschromatograph CP-4900 (Fa. *Varian*) ermittelt. Der Gaschromatograph enthielt drei Module, die jeweils eine Säule und einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor besitzen. Die Abtrennung von Wasserstoff und Helium aus der Gaszufuhr sowie Sauerstoff und Stickstoff aus eventuellen Verunreinigungen oder Leckagen erfolgte mittels einer Molekularsiebsäule. Acetylen, Ethylen und Ethan wurden mittels einer Aluminat-Säule getrennt. Die Gesamtkonzentration an C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen (1-Buten, 1,3-Butadien, *n*-Butan, *trans*- und *cis*-2-Buten) wurde mit einer Siloxan-Säule (Dimethylpolysiloxan) bestimmt.



**Abbildung 4.21:** Schematischer Aufbau der Katalyseapparatur [226].

## Auswertung der Messergebnisse

Der Acetylenumsatz, die Selektivität und Aktivität der untersuchten Proben wurden aus einer isotherm durchgeführten Messung bestimmt. Der Umsatz  $U$  berechnet sich aus

$$U = \frac{c_{Bypass} - c_{danach}}{c_{Bypass}},$$

wobei  $c_{Bypass}$  die Acetylenkonzentration im Zufluss vor,  $c_{danach}$  die Acetylenkonzentration im Produktgemisch nach der Reaktion angibt.

Die Selektivität  $S$  bezogen auf die Hydrierung des Acetylens zum Ethylen berechnet sich über

$$S = \frac{c_{Ethylen}}{c_{Ethylen} + c_{Ethan} + 2c_{C_4H_x}}$$

mit der Ethylenkonzentration ( $c_{Ethylen}$ ), der Ethankonzentration ( $c_{Ethan}$ ) und der Konzentration der C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe im Produktgemisch ( $c_{C_4H_x}$ ). Da die Konzentrationsänderung von Ethylen aufgrund des Ethylenüberschusses im Gaszufluss (50 % Ethylen) nicht direkt messbar ist, erfolgte die Berechnung über

$$S = \frac{(c_{Bypass} - c_{danach})}{(c_{Bypass} - c_{danach}) + c_{Ethan} + 2c_{C_4H_x}},$$

wobei die indirekte Bestimmung der Ethylenkonzentration über ( $c_{Ethan} - c_{in}$ ) voraussetzt, dass das Acetylen vollständig zu Ethylen umgesetzt wurde. Diese Formulierung der Selektivität schließt somit Ethan ein, das aus dem Ethylen des Eduktgasgemisches gebildet wurde.

## Probenpräparation und katalytische Untersuchungen

Für die katalytischen Untersuchungen wurden die Proben der intermetallischen Phasen mit Bornitrid (BN, hexagonal, 99,5 %, 325 mesh, *Aldrich*) unter Argonatmosphäre in einem Handschuhkasten ( $c(H_2O)$  und  $c(O_2) < 0,1$  ppm) mechanisch homogenisiert. Das verwendete Bornitrid ist für die untersuchten Reaktionen katalytisch inaktiv und dient ausschließlich dazu, das Katalysatorvolumen zu strecken. Beim Füllen des Reaktorrohrs war darauf zu achten, dass eine homogene Schüttung resultierte. Das Reaktorrohr selbst wurde nach dem Befüllen in den Reaktor eingebaut, der Gasstrom auf  $30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  eingestellt und der Reaktor auf  $200^\circ\text{C}$  geheizt. Als Trägergas für die Säulen dienten Helium (5.0, *Air Liquide*) und Argon (5.0, *Messer*). Die Experimente zur Acetylenhydrierung wurden unter folgenden Bedingungen



durchgeführt: 0,5 % Acetylen (5 % in Helium, *Air Liquide*, Acetylen 2.6, Helium 4.6), 5 % Wasserstoff (5.0, *Air Liquide*) und 50 % Ethylen (3.5, *Air Liquide*) in Helium. Für Voruntersuchungen waren die Einwaagen der jeweiligen intermetallischen Phase < 50 mg und wurden für entsprechende Langzeitmessungen angepasst, indem die Katalysatoreinwaage so gewählt wurde, dass die zu erzielenden Umsätze im Bereich zwischen 75 – 95 % lagen. Als Referenzmaterial diente ein kommerziell erhältlicher Palladiumkatalysator (Palladium auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5 Gew.-%, *Aldrich*). In Tabelle 4.8 sind die entsprechenden Einwaagen aufgeführt.

**Tabelle 4.8:** Katalysatoreinwaagen für die Semihydrierung von Acetylen. Mit (\*) gekennzeichnet ist die Einwaage von BiRh für eine Langzeitmessung.

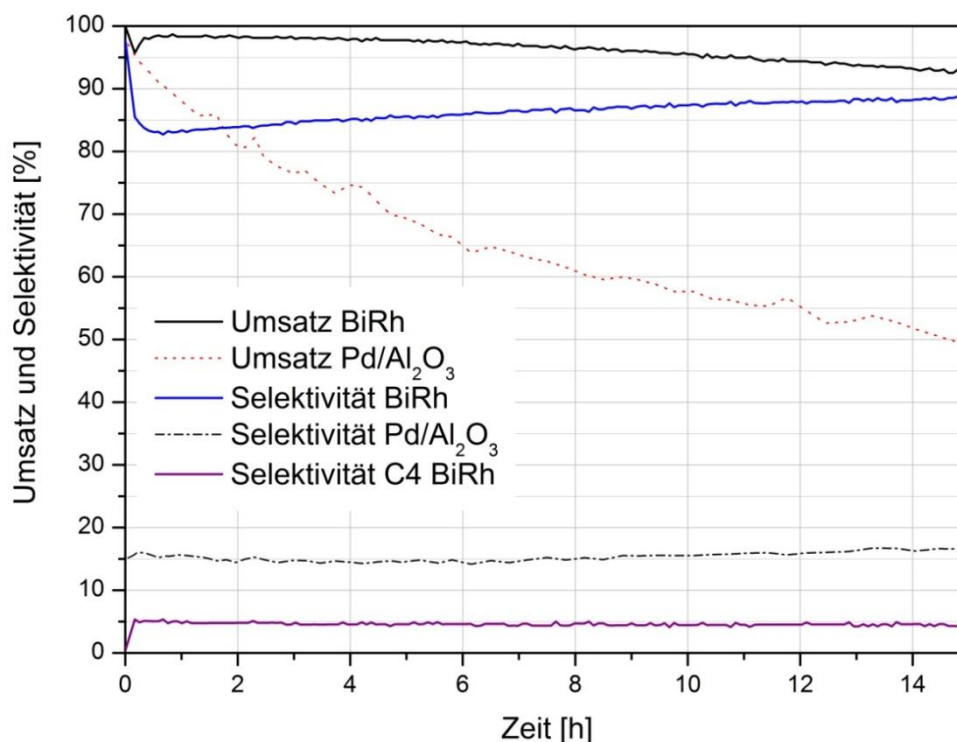
Probe	$m$ [mg]	$m_{\text{BN}}$ [mg]
BiNi-Nadeln	30,00	150
sm-Bi <sub>3</sub> Ni	40,00	
BiRh-Nanoplättchen	30,00	
BiRh-Nanoplättchen(*)	206,26	
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,15	

Die Laufzeit der Übersichtsmessungen betrug im Durchschnitt 60 Minuten, während die Langzeitmessung über einen Zeitraum von 15 Stunden geführt wurde.

#### 4.7.3 Ergebnisse und Diskussion

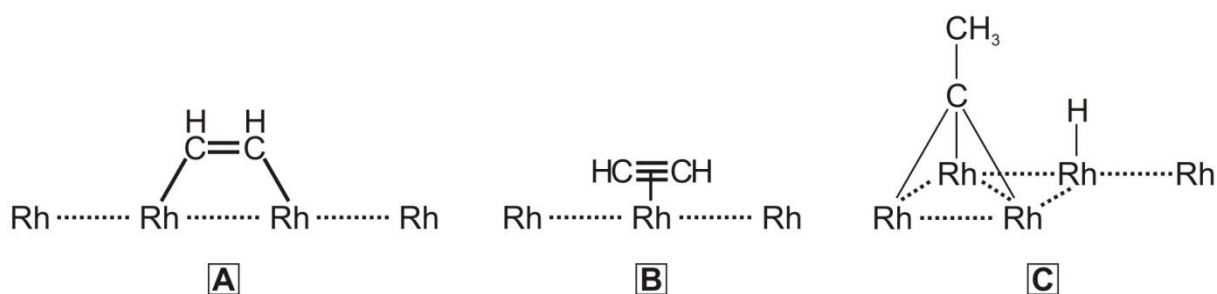
Die Übersichtsmessungen der Proben von BiNi und Bi<sub>3</sub>Ni zeigen keine katalytische Aktivität gegenüber Acetylen, weshalb im Folgenden die Ergebnisse der Langzeitmessung der BiRh-Nanopartikel (vgl. Kapitel 4.4.3) im Vergleich zu einem kommerziell erhältlichen Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator dargestellt und diskutiert werden. Für die Charakterisierung der katalytischen Eigenschaften sind die Umsatz- und Selektivitätswerte nach 15 Stunden Reaktionszeit verwendet worden.

Die katalytischen Eigenschaften der BiRh-Nanopartikel sind bemerkenswert. Die Probe zeigt auch nach 15 Stunden Reaktionszeit einen Umsatz von 92,5 % sowie eine über die gesamte Messzeit gute Langzeitstabilität mit einem schwachen Deaktivierungsverhalten (Abbildung 4.22). Besonders nennenswert ist die von Beginn an exzellente Selektivität hinsichtlich der Semihydrierung von Acetylen. Die Selektivität gegenüber Acetylen erhöht sich mit fortschreitender Reaktionszeit und beträgt nach 15 Stunden hervorragende 88,2 %.



**Abbildung 4.22:** Umsätze und Selektivitäten der BiRh-Nanopartikel sowie eines kommerziellen Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators (Referenz). Gezeigt sind isotherme Messungen bei  $\vartheta = 200\text{ °C}$  über einen Zeitraum von 15 Stunden.

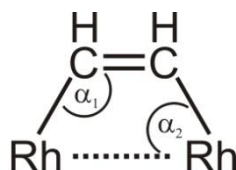
Im Vergleich zum kommerziell erhältlichen Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator zeigt die BiRh-Probe eine wesentlich höhere Selektivität sowie einen langsameren Aktivitätsverlust mit zunehmender Reaktionsdauer. Auch wenn zum Erreichen vergleichbarer Umsatzwerte eine beträchtlich höhere Masse an BiRh gegenüber dem kommerziellen Katalysator benötigt wird, ist die Effizienz des BiRh-Katalysators insgesamt betrachtet dennoch um ein Vielfaches höher als die des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators. Die Ursache für die hohe Selektivität bezüglich der Semihydrierung von Acetylen ist vorrangig in den geometrischen bzw. strukturellen Verhältnissen auf der Oberfläche des BiRh-Katalysators zu suchen. Wie bereits erwähnt, beruht das Konzept der isolierten Zentren [221] auf der Separierung der katalytisch aktiven Metallzentren, in diesem Fall der Rh-Atome, unter Vergrößerung der Rh-Rh-Abstände bzw. durch die Ausdünnung der Belegung der Katalysatoroberfläche mit Rh-Atomen. Die  $\pi$ -Systeme des Acetylen haben während der Reaktion verschiedene Möglichkeiten auf der Katalysatoroberfläche zu binden. Die beiden bevorzugten Konfigurationen sind dabei die Adsorption durch starke di- $\sigma$ -Bindungen an zwei benachbarte Rh-Atome (Abbildung 4.23 A) sowie eine vergleichsweise schwache  $\pi$ -Bindung an ein einzelnes, isoliertes Rh-Atom (Abbildung 4.23 B).



**Abbildung 4.23:** Modelle für mögliche Adsorptionskonfigurationen von Acetylen-Molekülen auf einer Rh-Oberfläche: [A] di- $\sigma$ -gebundenes Acetylen; [B]  $\pi$ -gebundenes Acetylen und [C] Ethylen.

In Analogie zu den Palladium-Legierungen ist anzunehmen, dass lediglich das wesentlich schwächer  $\pi$ -gebundene Acetylen mit hoher Selektivität zu Ethylen hydriert wird [226, 227]. Je stärker die Bindungsverhältnisse auf der Katalysatoroberfläche sind, umso höher ist die Wahrscheinlichkeit für unerwünschte Nebenreaktionen. So begünstigt beispielsweise di- $\sigma$ -gebundenes Ethylen die weitere Reaktion zu Ethan sowie die Bildung von Ethylen (Abbildung 4.23 C). In einem Folgeschritt kann es zudem durch die Dehydrierung zu Kohlenstoffablagerungen kommen, welche schlussendlich zur vollständigen Deaktivierung der Katalysatoroberfläche führen. Die Erhöhung der Selektivität hinsichtlich der Semihydrierung von Acetylen liegt also in der Reduzierung der Anzahl der unterschiedlichen Adsorptionsplätze für eine di- $\sigma$ -Bindung und damit der Minimierung der möglichen Adsorptionskonfigurationen. Als Richtwert lässt sich der optimale Rh-Rh-Atomabstand für die Adsorption eines Acetylenmoleküls über di- $\sigma$ -Bindungen, in Form des Modells eines gleichschenkligen Trapezes (Abbildung 4.24), näherungsweise unter folgenden Annahmen berechnen:

- C-C-Atomabstand in Ethylen  $[C=C] = 133 \text{ pm}$ ,
- Rh-C-Atomabstand  $[Rh-C] = 202 \text{ pm}$ ; errechnet aus der Summe der Kovalenzradien von Rhodium (125 pm) und Kohlenstoff (77 pm),
- Bindungswinkel  $\alpha_1 = 120^\circ$  und
- Bindungswinkel  $\alpha_2 = 60^\circ$ .



**Abbildung 4.24:** Modell eines über di- $\sigma$ -Bindungen an eine Rhodium-Oberfläche adsorbierten Acetylenmoleküls.

Die Flächendiagonale  $e$  dieses gleichschenkligen Trapezes berechnet sich nach

$$e = \sqrt{[\text{Rh} - \text{C}]^2 + [\text{C} = \text{C}]^2 - 2 \cdot [\text{Rh} - \text{C}] \cdot [\text{C} = \text{C}] \cdot \cos \alpha_1}$$

Auf Basis des resultierenden Dreiecks lässt sich der Rh–Rh-Atomabstand mittels Kosinussatz

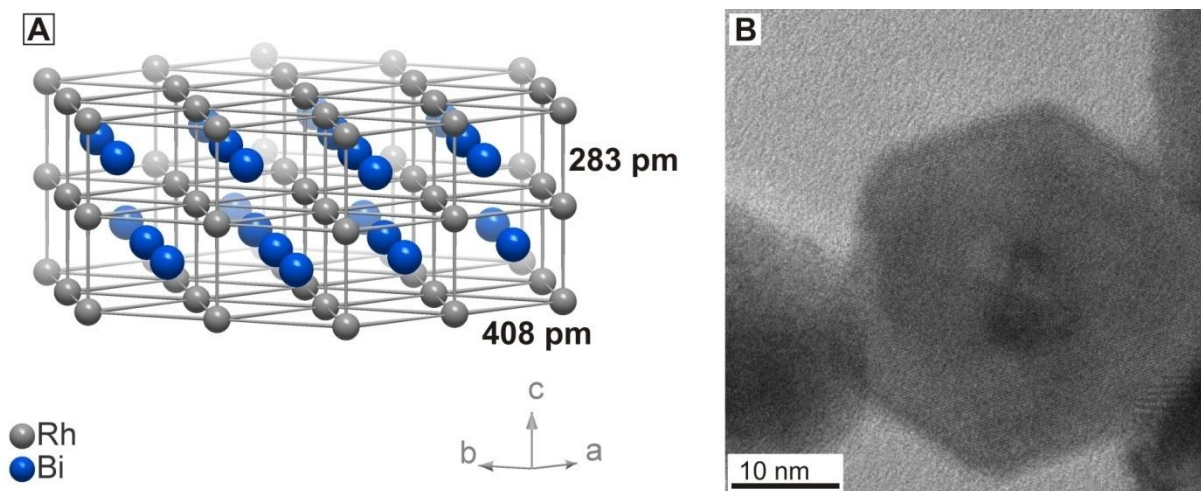
$$e^2 = [\text{Rh} - \text{C}]^2 + [\text{Rh} - \text{Rh}]^2 - 2 \cdot [\text{Rh} - \text{C}] \cdot [\text{Rh} - \text{Rh}] \cdot \cos \alpha_2$$

berechnen.

Durch Umstellen nach  $[\text{Rh} - \text{Rh}]$  und Lösen der quadratischen Gleichung erhält man für ein di- $\sigma$ -gebundenes Acetylen-Molekül einen idealen Rh-Rh-Atomabstand von 335 pm. Jede positive, aber auch negative Abweichung von diesem Rh-Rh-Atomabstand verringert die Adsorptionsenergie und hat damit einen wesentlichen Einfluss auf die möglichen Adsorptionsgeometrien der Acetylenmoleküle. Ist der Abstand der Rh-Atome deutlich größer als der berechnete ideale Wert, so liegen vermehrt separierte Adsorptionsstellen vor, an welche die Acetylen-Moleküle lediglich über schwache  $\pi$ -Wechselwirkungen gebunden vorliegen. Folglich ist der Anteil an di- $\sigma$ -gebundenen Molekülen verringert, was mit der zu beobachtenden hohen Selektivität gegenüber Acetylen und der zu verzeichnenden Langzeitstabilität einhergeht. Ein weiterer zu nennender Effekt ist, dass durch die Vergrößerung der Rh-Rh-Atomabstände die Bildung von Metallhydriden verringert wird, wodurch der Anteil des auf der Katalysatoroberfläche adsorbierten und inkorporierten Wasserstoffs minimiert wird, was die Selektivität ebenfalls erhöht und den Anteil an oligomeren Nebenprodukten verkleinert. Dieses Phänomen ist bereits von entsprechenden Palladium-Katalysatorsystemen bekannt [228 – 234].

Betrachtet man sich konkret die Bindungsverhältnisse innerhalb der Kristallstruktur des BiRh-Katalysators, welcher im Nickelarsenid-Typ kristallisiert und in Form nanoskaliger, hexagonaler Plättchen mit einem Aspektverhältnis (Breite:Höhe) von ca. 5:1 vorliegt, so können innerhalb der Struktur zwei Rhodiumpositionen als potentielle Adsorptionsstellen identifiziert werden (Abbildung 4.25): Entlang der c-Achse, also orthogonal zur Plättchenebene, liegen durch Bismut-Atome isolierte Ketten von Rhodium-Atomen vor, deren einheitlicher Rh-Rh-Atomabstand 283 pm beträgt. Dieser Atomabstand ist damit etwas größer als für die reine Elementstruktur von Rhodium (269 pm), jedoch deutlich kleiner als der für ein optimal di- $\sigma$ -gebundenes Acetylen-Molekül notwendige berechnete Atomabstand von 335 pm. Im Gegensatz zur reinen Elementstruktur von Rhodium, welche kubisch

flächenzentriert ist ( $Fm\bar{3}m$ , Nr. 225) und in der jedes Rhodiumatom die Koordinationszahl 12 besitzt, ist ein Rh-Atom lediglich von zwei weiteren Rh-Atomen koordiniert. Betrachtet man die gesamte Koordinationssphäre, so handelt es sich um eine 6+2-Koordination, wobei sich die Rhodiumatome der Ketten in den Oktaederlücken durchgehender Stränge flächenverknüpfter, verzerrter Oktaeder von je sechs Bismutatomen befinden. Der Bi-Rh-Abstand innerhalb eines solchen Oktaeders beträgt 275 pm. Eine vollkommen andere Situation ist auf den hexagonalen Flächen der plättchenförmigen BiRh-Partikel zu verzeichnen. Der Rh-Rh-Atomabstand bzw. der Abstand der angesprochenen Rh-Ketten zueinander beträgt 408 pm und ist damit für ein Acetylenmolekül deutlich zu groß bzw. energetisch ungünstig, um di- $\sigma$ -gebunden auf der Oberfläche vorzuliegen. Vielmehr handelt es sich um stark voneinander isolierte, katalytisch aktive Rh-Zentren, welche es den Acetylenmolekülen ermöglichen lediglich über schwache  $\pi$ -Wechselwirkungen an der Oberfläche zu adsorbieren. Aufgrund dieser speziellen strukturellen Gegebenheiten und dem ausgesprochen hohen Oberflächen-Volumen-Verhältnis der nanostrukturierten Partikel bietet sich somit eine Erklärung für die hohe Selektivität von BiRh gegenüber Acetylen.



**Abbildung 4.25:** [A] Idealisierte Darstellung der Kristallstruktur von BiRh in Form eines hexagonalen Plättchens. Innerhalb der Struktur von BiRh existieren entlang der c-Achse Ketten aus Rhodiumatomen. Der Atomabstand innerhalb der Ketten beträgt 283 pm. Der Abstand der Ketten untereinander beträgt 408 pm; [B] TEM-Abbildung eines einzelnen, hexagonal facettierten BiRh-Nanoplättchens.

## 4.8 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde die erfolgreiche Synthese mesoskopischer Partikel der intermetallischen Phasen BiNi, Bi<sub>3</sub>Ni und BiRh über den neuartigen Weg der mikrowellenunterstützten Niedertemperaturmethode beschrieben. Alle Proben wurden einer umfangreichen röntgenographischen, chemischen sowie elektronenmikroskopischen Charakterisierung unterzogen.

Voruntersuchungen zur Reduktion von Bi/Ni- bzw. Bi/Rh-Salzlösungen durch konventionelle Heizmethoden, wie z. B. eine über ein Ölbad oder einen Heizpilz geheizte Rückflussapparatur, zeigten, dass es nicht möglich ist eine konzertierte Reduktion der beiden Metallspezies zu röntgenographisch phasenreinen, intermetallischen Verbindungen zu realisieren. Der Einsatz von Mikrowellenstrahlung führte hingegen zum positiven Ergebnis für die Synthesen, da bei dieser unkonventionellen Reaktionsführung zwei entscheidende Aspekte zum Tragen kommen. Einerseits koppelt das Reaktionsmedium (Ethylenglykol) direkt und homogen mit der eingestrahnten Mikrowellenstrahlung (kein Temperaturgradient) und andererseits fungieren bereits erzeugte, metallische Keime im Weiteren als Antennen, die sich lokal aufheizen und zur Ausbildung von so genannten *hot spots* führen. Auf diese Weise werden Diffusion, Reaktion und Abscheidung direkt am Keim begünstigt. Aufgrund dessen sind die erzielten engen Partikelgrößenverteilungen, die gute Kristallinität und die unterschiedlichen, jedoch in sich einheitlichen Morphologien der intermetallischen Kristallite bemerkenswert. Die intermetallische Phase Bi<sub>3</sub>Ni konnte unter Verwendung von Bismut(III)acetat und Nickel(II)acetat-Tetrahydrat röntgenographisch phasenrein in Form homogener stäbchenförmiger Partikel mit Abmessungen von ca. 200 nm x 600 nm synthetisiert werden. Die Elementaranalyse bestätigte die chemische Zusammensetzung von Bi:Ni = 3:1, während die Stickstoffphysisorptionsmessung eine spezifische Oberfläche von 4 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> zeigte.

Ebenso erfolgreich wie im Fall von Bi<sub>3</sub>Ni gestaltete sich die Synthese röntgenographisch phasenreiner Proben der nickelreicheren Phase BiNi bei Verwendung von Bismut(III)nitrat-Pentahydrat und Nickel(II)acetat-Tetrahydrat. REM-Untersuchungen zeigten Partikel in Form von Nadeln mit Durchmessern von wenigen Nanometern und Längen von mehreren Mikrometern. Untersuchungen zur chemischen Zusammensetzung mittels ICP-OES bestätigten innerhalb der Fehlergrenzen die Einwaage von Bi:Ni = 1:1.

Nach umfangreichen methodischen Arbeiten zu dem System Bi/Rh gelang die Entwicklung eines Syntheseprotokolls für die Darstellung röntgenographisch phasenreiner

Proben der binären Phase BiRh unter Verwendung von Bismut(III)acetat und Rhodium(II)acetat. EDX-Untersuchungen bestätigten die chemische Zusammensetzung dieser Phase. In REM- und TEM-Untersuchungen wurden homogene, wohl definierte hexagonal facettierte, plättchenartige Partikel mit einem mittleren Durchmesser von ca. 50 nm und Dicken  $< 10$  nm beobachtet.

Wesentlich schwieriger gestalteten sich die Synthesen der intermetallischen Verbindungen des Typs  $\text{Bi}_n\text{Rh}$  ( $n = 2 - 4$ ). Die röntgenographische Auswertung zeigte, dass die Phasen  $\text{Bi}_4\text{Rh}$  und  $\text{Bi}_2\text{Rh}$  stets in Gegenwart der bismutärmeren bzw. -reicheren Phase und elementarem Bismut resultierten. Vollkommen unmöglich scheint die Synthese von  $\text{Bi}_3\text{Rh}$ . Versuche diese Phase gezielt zu synthetisieren, führten zu Phasengemischen aus  $\text{Bi}_4\text{Rh}$  und  $\text{Bi}_2\text{Rh}$ .

Am Beispiel der intermetallischen Phase  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  konnte erfolgreich die gezielte Einstellung der Partikelgröße und -morphologie unter Verwendung von Bismut(III)nitrat-Pentahydrat, Nickel(II)nitrat-Hexahydrat und einem Exotemplat gezeigt werden. Als Templat kam das mesoporöse Oxid SBA-15 zum Einsatz. Die Umsetzung erfolgte analog der templatfreien Präparation bei niedrigen Temperaturen in der Mikrowelle. Die Charakterisierung dieser Proben zeigte röntgenographisch phasenreine, agglomerierte, sphärische Nanopartikel mit einem Durchmesser von  $< 10$  nm [131]. Diese Arbeiten fanden in Kooperation mit der Professur Anorganische Chemie I der TU Dresden statt.

In einer Kooperation mit dem Hochfeld-Magnetlabor des HZDR wurden die statische Magnetisierung sowie die Transporteigenschaften an den morphologisch unterschiedlichen Proben des Typ-II Supraleiters  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  (sub-mikroskalige Stäbchen und sphärische Nanopartikel) mit hochauflösenden Messapparaturen im weiten Temperatur-Magnetfeld-Bereich untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass durch chemische Nanostrukturierung physikalische Eigenschaften generiert werden, welche Volumenproben derselben Substanz nicht aufweisen: Die als unvereinbare Antagonisten angesehenen Grundzustände Ferromagnetismus und Supraleitung können in mesoskopischem  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  nicht nur koexistieren, sondern stärken einander sogar. So zeigte sich im supraleitenden Zustand, dass bei Anlegen eines äußeren Feldes nach vorausgegangener Nullfeld-Kühlung zunächst eine negative Magnetisierung aufgebaut wird, die für eine Feldkompensation im Probeninneren sorgt. Bei Überschreitung des unteren kritischen Magnetfeldes folgte die Magnetisierung der Probe dem Verlauf einer ferromagnetischen Hystereseschleife modifiziert durch die supraleitende *Shubnikov*-Phase. Dass dieser Effekt stark von der Partikelgröße und der Morphologie anhängig ist, zeigt sich in der magnetischen Koerzitivfeldstärke. Für sub-mikroskaliges  $\text{Bi}_3\text{Ni}$

(quasi 1D) beträgt diese bei einer Temperatur von  $T = 1,8 \text{ K}$  rund  $0,3 \text{ T}$ . Für die  $\text{Bi}_3\text{Ni}$ -Nanopartikel (quasi 0D) ergibt sich bei der gleichen Temperatur ein Wert von  $\approx 0,5 \text{ T}$ . Die Sättigungsmagnetisierung pro Nickelatom in der Formeleinheit beträgt  $0,15 \mu_{\text{B}}$  für submikroskaliges  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  bzw.  $0,22 \mu_{\text{B}}$  für die  $\text{Bi}_3\text{Ni}$ -Nanopartikel. Diese Ergebnisse zeigen beispielhaft, dass Partikelgrößen im Zusammenspiel mit chemischer Substrukturierung in quasi-1D-Bindungssystemen essentiell für das Auftreten neuartiger Quanteneffekte sind [235].

In Zusammenarbeit mit dem Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe wurden die röntgenographisch phasenreinen Proben von  $\text{BiNi}$  (Nadeln),  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  (Stäbchen) und  $\text{BiRh}$  (hexagonale Nanoplättchen) hinsichtlich ihrer potentiellen Anwendung zur Semihydrierung von Acetylen untersucht. Für die Proben des Systems  $\text{Bi/Ni}$  konnte keinerlei katalytische Aktivität gemessen werden, wohingegen die katalytischen Eigenschaften der  $\text{BiRh}$ -Nanopartikel für die Semihydrierung von Acetylen hervorragend sind. So weisen die hexagonalen Nanoplättchen eine außerordentlich hohe Selektivität gegenüber Acetylen sowie eine sehr gute Langzeitstabilität, im Vergleich zu einem kommerziell erhältlichen  $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator, auf.

Der Fokus für zukünftige Arbeiten sollte auf der Aufklärung der herausragenden Selektivität von nanoskaligem  $\text{BiRh}$  gegenüber der Semihydrierung von Acetylen liegen. Hierfür würden vor allem XANES- (engl. X-Ray Absorption Near-Edge Structure) und XPS-Messungen (engl. X-Ray Photoelectron Spectroscopy) hilfreich sein, um die elektronischen und atomaren Verhältnisse auf der Katalysatoroberfläche aufzuklären. *In situ*-Röntgenmessungen könnten Aufschluss über die Stabilität des Katalysators während der katalytischen Messungen geben. Ebenso sollten Messungen zur Adsorption von CO sowie *in situ*-FTIR-Untersuchungen wertvolle Informationen über die Konfigurationsmöglichkeiten der Gase an der Katalysatoroberfläche geben.

Auf Basis der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten und in ihren Ergebnissen (Phase, Reinheit, verschiedene Morphologien) kontrollierbaren sowie zeit- und energieeffizienten reduktiven Solvothermalmethode zur Synthese von intermetallischen Verbindungen ist der Zugang zu weiteren neuartigen, mehrkomponentigen, metallischen Materialien, welche durch klassische metallurgische Hochtemperaturschmelz- oder -sinterprozesse nur schwer oder gar nicht zugänglich sind, möglich. Allgemein kann das beschriebene Verfahren als eine verlässliche, breit anwendbare Methode zur Synthese wohl strukturierter Verbindungen auf chemischem Weg bei Temperaturen bis maximal  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  angesehen werden, welches eine große Bandbreite an verschiedenen Einsatzmöglichkeiten bietet.



## 5 Literaturverzeichnis

- [1] International Organization for Standardization, *Nanotechnologies – Terminology and definitions for nano-objects – Nanoparticle, nanofibre and nanoplate*, ISO/TS 27687:2008.
- [2] *X'Pert HighScore Plus 3.0, XRD Powder Analysis Program*, PANalytical B.V., Alemlo, **2009**.
- [3] WinXPow 2.25, *Program for the Collection and the Evaluation of X-ray Powder Data*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt **2009**.
- [4] www.electronmicroscopy.ethz.ch, Stand: 10/2010.
- [5] S. Pennycook, *J. Ultramicroscopy* **1989**, 30, 58 – 69.
- [6] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Adsorption by Powders & Porous Solids*, Academic Press, San Diego **1998**.
- [7] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 373 – 380.
- [8] CPS Disc Centrifuge Manual, CPS Instruments, Inc., **2006**.
- [9] S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56 – 58.
- [10] R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, G. Hodes, *Nature* **1992**, 360, 444 – 446.
- [11] C. N. R. Rao, M. Nath, *Dalton Trans.* **2003**, 1 – 24.
- [12] M. Remškar, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 1497 – 1504.
- [13] Y. Feldman, E. Wasserman, D. J. Srolovitz, R. Tenne, *Science* **1995**, 267, 222 – 225.
- [14] M. Nath, C. N. R. Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4841 – 4842.
- [15] C. N. R. Rao, A. G. Govindaraj, F. L. Deepak, N. A. Gunari, M. Nath, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 1853 – 1855.
- [16] P. Hoyer, *Langmuir* **1996**, 12, 1411 – 1413.
- [17] J. Wu, S. Liu, C. Wu, K. Chen, L. Chen, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 1312 – 1314.
- [18] M. Niederberger, H. J. Muhr, F. Krumeich, F. Bieri, D. Günther, R. Nesper, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1995 – 2000.
- [19] B. C. Satshkumar, A. Govindaraj, M. E. Vogl, L. Basumallick, C. N. R. Rao, *J. Mater. Res.* **1997**, 12, 604 – 606.
- [20] H. Nakamura, Y. Matsui, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2651 – 2652.
- [21] Y. R. Hachohen, E. Grunbaum, R. Tenne, J. Sloan, J. L. Hutchison, *Nature* **1998**, 395, 336 – 337.
- [22] D. Bernaerts, S. Amelincx, G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt, *J. Cryst. Growth* **1997**, 172, 433 – 439.

- [23] Y. Q. Zhu, W. K. Hsu, S. Firth, M. Terrones, R. J. H. Clark, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *342*, 15 – 21.
- [24] M. Remškar, Z. Skraba, P. Stadelmann, F. Levy, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 814 – 818.
- [25] R. L. D. Whitby, W. K. Hsu, C. B. Boothroyd, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *359*, 68 – 76.
- [26] N. G. Chopra, R. G. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl, *Science* **1995**, *269*, 966 – 967.
- [27] O. Stephan, P. M. Ajayan, C. Colliex, P. Redlich, J. M. Lambert, P. Bernier, P. Lefin, *Science* **1994**, *266*, 1683 – 1685.
- [28] J. Sha, J. Niu, X. Ma, J. Xu, X. Zhang, Q. Yang, D. Yang, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1219 – 1221.
- [29] J. C. Hutleen, K. B. Jirage, C. R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6603 – 6604.
- [30] G. Tourillon, L. Pontonnier, J. P. Levy, V. Langlais, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2000**, *3*, 20 – 23.
- [31] C. C. Han, M. Y. Bai, J. T. Lee, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4260 – 4268.
- [32] B. Mayers, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 279 – 282.
- [33] Y. D. Li, J. W. Wang, Z. X. Deng, Y. Y. Wu, X. M. Sun, D. P. Yu, P. D. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9904 – 9905.
- [34] J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, C. T. White, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 631 – 634.
- [35] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 1579 – 1582.
- [36] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **1992**, *60*, 2204 – 2206.
- [37] J. T. Hu, T. W. Odom, C. M. Lieber, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 435 – 445.
- [38] G. R. Patzke, F. Krumeich, R. Nesper, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2554 – 2571; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2446 – 2461.
- [39] R. Tenne, *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1*, 103 – 111.
- [40] J. Goldberger, R. R. He, Y. F. Zhang, P. D. Yang, *Nature* **2003**, *422*, 599 – 602.
- [41] J. T. Hu, T. Wang, C. M. Lieber, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 435 – 445.
- [42] Y. N. Xia, P. D. Yang, Y. G. Sun, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 353 – 389.
- [43] S. S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, *Science* **1999**, *283*, 512 – 514.
- [44] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, P. D. Yang, *Science* **2001**, *292*, 1897 – 1899.
- [45] X. F. Duan, Y. Huang, Y. Cui, C. M. Lieber, *Nature* **2001**, *409*, 66 – 69.
- [46] Y. Cui, Q. Q. Wei, H. K. Park, C. M. Lieber, *Science* **2001**, *293*, 1289 – 1292.
- [47] K. B. Zhou, X. Wang, X. M. Sun, Q. Peng, Y. D. Li, *J. Catal.* **2005**, *229*, 206 – 212.

- [48] L. Rapoport, Y. Bilik, Y. Feldman, M. Homyonfer, S. R. Cohen, R. Tenne, *Nature* **1997**, 387, 791 – 793.
- [49] J. Chen, N. Kuriyama, H. Yuan, H. T. Takeshita, T. Sakai, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11813 – 11814.
- [50] R. Dominko, D. Arcon, A. Mrzel, A. Zorko, P. Cevec, P. Venturini, M. Gaberscek, M. Remškar, D. Mihailovic, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1531 – 1534.
- [51] R. Ma, Y. Bando, H. Zhu, T. Sato, C. Xu, D. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7672 – 7673.
- [52] F. Cheng, X. Gou, J. Chen, Q. Xu, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2561 – 2564.
- [53] L. Venkataraman, C. M. Lieber, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 5334 – 5337.
- [54] M. Nath, S. Kar, A. K. Raychaudhuri, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 368, 690 – 695.
- [55] K. Zhu, N. R. Neale, A. Miedaner, A. J. Frank, *Nano Lett.* **2007**, 7, 69 – 74.
- [56] C. M. Ruan, M. Paulose, O. K. Vargese, C. A. Grimes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, 90, 1283 – 1295.
- [57] Z. Zhang, D. Gekhtman, M. S. Dresselhaus, *Chem. Mater.* **1999**, 11(7), 1659 – 1665.
- [58] J. Qi, D. Shi, J. Zhao, X. Jiang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112(29), 10745 – 10753.
- [59] J. Qi, D. Shi, X. Jiang, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 460, 266 – 271.
- [60] H. Stöcker, *Taschenbuch der Physik*, 4. Auflage, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main **2000**.
- [61] R. T. Isaacson, G. A. Williams, *Phys. Rev.* **1969**, 185, 682 – 688.
- [62] J. Heremans, O. P. Hansen, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1979**, 12, 3483 – 3485.
- [63] P. Cucka, C. S. Barrett, *Acta Crystallogr.* **1962**, 15, 865 – 872.
- [64] F. Hulliger, *Structural Chemistry Of Layer-Type Phases, Volume 5 of Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures*. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, **1976**, S. 79.
- [65] N. C. Norman, *Chemistry Of Arsenic, Antimony And Bismuth*. Thomson Science, London, First Edition, **1998**, S. 4.
- [66] Diamond 3.1f, *Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen*, Klaus Brandenburg, Crystal Impact GbR, Bonn **2008**.
- [67] D.-K. Seo, R. Hoffmann, *J. Solid State Chem.* **1999**, 147, 26 – 37.
- [68] J. Wang, Y. Li, *Adv. Mater.* **2003**, 15(5), 445 – 447.
- [69] X. Y. Liu, J. H. Zeng, S. Y. Zhang, R. B. Zheng, X. M. Liu, Y. T. Qian, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 374, 348 – 352.

- [70] B. Yang, C. Li, H. Hu, X. Yang, Q. Li, Y. Qian, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 20, 3699 – 3702.
- [71] D. Yang, G. Meng, Q. Xu, F. Han, M. Kong, L. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 8614 – 8616.
- [72] X. Tao, J. Qu, L. Sun, Y. Zhao, *Huaxue Yanjiu* **2009**, 20, 74 – 76.
- [73] H. G. von Schnering, H. von Benda, C. Kalveram, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 438, 37 – 52.
- [74] C.-S. Wang, S. M. Kauzlarich, Y. C. Wang, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 3666 – 3670.
- [75] Y.-H. Chang, C.-W. Chiu, Y.-C. Chen, C.-C. Wu, C.-P. Tsai, J.-L. Wang, H.-T. Chiu, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 2189 – 2191.
- [76] Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, Ed. T.B. Massalski, ASM International, Materials Park, Ohio **1990**, 1, 744.
- [77] A. Hershaft, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 979 – 985.
- [78] M. J. Taylor, *Metal-to-Metal Bonded States of the Main Group Elements*, Academic Press, London, **1975**.
- [79] R. M. Friedman, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1134 – 1139.
- [80] H. Schäfer, H. G. v. Schnering, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 833 – 849.
- [81] B. Predel, D. Rothacker, *Thermochim. Acta* **1970**, 1, 477 – 487.
- [82] E. V. Dikarev, B. A. Popovkin, A. V. Shevelkov, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 612, 118 – 121.
- [83] E. V. Dikarev, B. A. Popovkin, *Moscow University Chemistry Bulletin* **1990**, 45, 94 – 97.
- [84] H. v. Benda, A. Simon, W. Bauhofer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 438, 53 – 67.
- [85] O. Rabin, Y. M. Lin, M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 81 – 83.
- [86] E. Juaristi, A. Martinez-Richa, A. Garcia-Rivera, J. C. Cruz-Sánchez, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 2603 – 2606.
- [87] C. Greaves, S. K. Blower, *Mat. Res. Bull.* **1988**, 23, 1001 – 1008.
- [88] B. Yang, M. Mo, H. Hu, C. Li, X. Yang, Q. Li, Y. Qian, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1785 – 1787.
- [89] R. Chen, M. H. So, J. Yang, F. Deng, C.-M. Che, H. Sun, *Chem. Comm.* **2006**, 2265 – 2267.
- [90] J. Qi, D. Shi, X. Jiang, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 460, 266 – 271.
- [91] E. Zintl, G. Brauer, *Z. Elektrochem.* **1935**, 41(5), 297 – 303.

- [92] M. S. Mo, J. H. Zeng, X. M. Liu, W. C. Yu, S. Y. Zhang, Y. T. Qian, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1658 – 1662.
- [93] B. Rasche, *Bachelorarbeit*, TU Dresden **2009**.
- [94] B. Rasche, G. Seifert, A. Enyashin, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 22092 – 22097.
- [95] T. Frauenheim, G. Seifert, M. Elstner, T. Niehaus, C. Köhler, M. Amkreutz, M. Sternberg, Z. Hajnal, A. Di Carlo, S. Suhai, *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14*, 3015 – 3047.
- [96] G. Seifert, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 5609 – 5613.
- [97] B. Aradi, B. Houraine, C. Köhler, T. Frauenheim, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 5678 – 5684.
- [98] V. Heera, G. Seifert, P. Ziesche, *J. Phys. B* **1984**, *17*, 519 – 531.
- [99] S. Golin, *Phys. Rev.* **1968**, *166*, 643 – 651.
- [100] G. Seifert, T. Köhler, R. Tenne, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2497 – 2501.
- [101] Z. N. Adamian, H. V. Abovian, V. M. Aroutiounian, *Sens. and Actuators B* **1996**, *35*, 241 – 243.
- [102] E. Kanazawa, G. Sakai, K. Shimanoe, Y. Kanmura, Y. Teraoka, N. Miura, N. Yamazoe, *Sens. and Actuators B* **2001**, *77*, 72 – 77.
- [103] L. Leontie, M. Caraman, M. Delibas, G. I. Rusu, *Mater. Res. Bull.* **2001**, *36*, 1629 – 1637.
- [104] M. Yamamoto, M. Koitabashi, H. Kimura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2001**, *40*, 4691 – 4695.
- [105] A. N. Romanov, D. P. Shashkin, E. V. Khaula, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2000**, *45*, 500 – 503.
- [106] B. Yang, M. Mo, H. Hu, C. Li, X. Yang, Q. Li, Y. Qian, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1785 – 1787.
- [107] H. A. Harwig, A. G. Gerards, *Thermochim. Acta* **1979**, *28*, 121 – 131.
- [108] N. Cornei, N. Tancrét, F. Abraham, O. Mentré, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4886 – 4888.
- [109] L. M. Peter, *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *98*, 49 – 55.
- [110] J. D. Desai, J. D. Lockhande, *Mater. Res. Phys.* **1995**, *41*, 98 – 103.
- [111] O. C. Monteiro, T. J. Trindade, *Mater. Sci. Lett.* **2000**, *19*, 859 – 861.
- [112] S. H. Pawar, P. N. Bhosale, M. D. Uplane, S. Tamhankar, *Thin Solid Films* **1983**, *110*, 165 – 170.
- [113] C. Ye, G. Meng, Z. Jiamg, Y. Wang, G. Wang, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15180 – 15181.
- [114] R. Tenne, M. Homyonfer, Y. Feldman, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3225 – 3238.

- [115] A. Rothschild, J. Sloan, R. Tenne, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5169 – 5179.
- [116] T. Zhang, S. Mubeen, B. Yoo, N. V. Myung, M. A. Deshusses, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 255501 – 255505.
- [117] K. Parikh, K. Cattanach, R. Rao, D.-S. Suh, A. Wu, S. K. Manohar, *Sens. and Actuators B* **2006**, *113*, 55 – 63.
- [118] D. Patil, P. Patil, V. Subramanian, P. A. Joy, H. S. Potdar, *Talanta* **2010**, *81*, 37 – 43.
- [119] W. Jin, B. Dong, W. Chen, C. Zhao, L. Mai, Y. Dai, *Sens. and Actuators B* **2010**, *145*, 211 – 215.
- [120] W. Göpel, J. Hesse, J. N. Zemel, *Sensors: A Comprehensive Survey - Chemical and Biochemical Sensors*. VCH, Weinheim, **1991**.
- [121] J. Zosel, G. Schiffel, F. Gerlach, K. Ahlborn, U. Sasum, V. Vashook, U. Guth, *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 2301 – 2304.
- [122] S. Cherevko, N. Kulyk, J. Fu, C.-H. Chung, *Sens. and Actuators B* **2009**, *136*, 388 – 391.
- [123] P. Offermans, H. D. Tong, C. J. M. van Rijn, P. Merken, S. H. Brongersma, M. Crego-Calama, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 223110 – 223112.
- [124] N. D. Hoa, N. V. Quy, H. Jung, D. Kim, H. Kim, S.-K. Hong, *Sens. and Actuators B* **2010**, *146*, 266 – 272.
- [125] O. Lupan, V. V. Ursaki, G. Chai, L. Chow, G. A. Emelchenko, I. M. Tiginyanu, A. N. Gruzintsev, A. N. Redkin, *Sens. and Actuators B* **2009**, *144*, 56 – 66.
- [126] A. V. Salker, D. Lee, *Sens. and Actuators B* **2005**, *106*, 461 – 467.
- [127] A. Montenegro, M. Ponce, M. S. Castro, J. E. Rodríguez-Paez, *J. Eur. Cer. Soc.* **2007**, *27*, 4143 – 4146.
- [128] A. Cabot, A. Marsal, J. Arbiol, J. R. Morante, *Sens. and Actuators B* **2004**, *99*, 74 – 89.
- [129] R. Boldt, M. Kaiser, D. Köhler, F. Krumeich, M. Ruck, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 208 – 210.
- [130] M. Kaiser, *Masterarbeit*, TU Dresden **2010**.
- [131] D. Köhler, A. Grigas, R. Boldt, R. Skrotzki, T. Herrmannsdörfer, J. Wosnitza, S. Kaskel, M. Ruck, eingereicht.
- [132] B. T. Matthias, A. Jayaraman, T. H. Geballe, K. Anders, E. Corenzwit, *Phys. Rev. Lett.* **1966**, *17*, 640 – 643.
- [133] F. Weitzer, W. Schnelle, R. C. Gil, S. Hoffmann, R. Giedigkeit, Yu. Grin, *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* **2009**, *33*, 27 – 30.
- [134] M. Ruck, T. Söhnle, *Z. Naturforsch.* **2006**, *61b*, 785 – 791.
- [135] S. Q. Deng, J. Köhler, A. Simon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 599 – 602.

- [136] J. E. Moore, *Nature* **2010**, *464*, 194 – 198.
- [137] V. V. Deshpande, M. Bockrath, L. I. Glazman, A. Yacoby, *Nature* **2010**, *464*, 209 – 216.
- [138] A. Stern, *Nature* **2010**, *464*, 187 – 193.
- [139] F. Fievet, J. P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin, M. Figlarz, *Solid State Ionics* **1989**, *32/33*, 198 – 205.
- [140] M. Figlarz, F. Fievet, J.-P. Lagier, French Patent No. 8221483, 1985.
- [141] M. Figlarz, C. Ducamp-Sanguesa, F. Fievet, J.-P. Lagier, *Powder production and spray forming - Advances in powder metallurgy and particulate materials*, **1992**, Vol. 1.
- [142] C. Ducamp-Sanguesa, R. Herrera Urbina, M. Figlarz, *J. Solid State Chem.* **1992**, *100*, 272 – 280.
- [143] C. Goia, E. Matijevic, D. V. Goia, *J. Mater. Res.* **2005**, *20*, 1507 – 1514.
- [144] P.-Y. Silvert, K. Tekaia-Elhsissen, *Solid State Ionics* **1995**, *82*, 53 – 60.
- [145] F. Bonet, S. Grugeon, L. Dupont, R. Herrera Urbina, K. Tekaia-Elhsissen, J. M. Tarascon, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 665 – 670.
- [146] J. Chen, T. Herricks, M. Geissler, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10854 – 10855.
- [147] H. Grisaru, O. Palchik, A. Gedanken, V. Palchik, M. A. Slifkin, A. M. Weiss, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7148 – 7155.
- [148] A. K. Sra, T. D. Ewers, R. E. Schaak, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 758 – 766.
- [149] F. Bonet, S. Grugeon, L. Dupont, R. Herrera Urbina, C. Guery, J. M. Tarascon, *J. Solid State Chem.* **2003**, *172*, 111 – 115.
- [150] G. M. Chow, L. K. Kurihara, K. M. Kemmer, P. E. Schoen, W. T. Elam, A. Ervin, S. Keller, Y. D. Zhang, J. Budnick, T. Ambrose, *J. Mater. Res.* **1995**, *10*, 1546 – 1554.
- [151] G. Viau, F. Fievét-Vincent, F. Fievét, *Solid State Ionics* **1996**, *84*, 259 – 270.
- [152] C. Roychowdhury, F. Matsumoto, P. F. Mutolo, H. D. Abruna, F. J. DiSalvo, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5871 – 5876.
- [153] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, *279*, 548 – 552.
- [154] R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Rousell, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 279 – 282.
- [155] R. J. Giguere, T. L. Bray, S. M. Duncan, G. Majetich, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4945 – 4948.
- [156] S. Komarneni, R. Pidugu, Q. H. Li, R. Roy, *J. Mater. Res.* **1995**, *10*, 1687 – 1692.

- [157] S. Komarneni, H. Katsuki, D. Li, A. S. Bhalla, *J. Physics: Condens. Matter* **2004**, *16*, 1305 – 1313.
- [158] Y. Wada, H. Kuramoto, T. Sakata, H. Mori, T. Sumida, T. Kitamura, S. Yanagida, *Chem. Lett.* **1999**, *28*, 607 – 608.
- [159] W. Tu, H. Liu, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2207 – 2211.
- [160] F. Liu, Y. Chang, F. Ko, T. Chu, *Mater. Lett.* **2004**, *58*, 373 – 377.
- [161] W. X. Chen, J. Zhao, J. Y. Lee, Z. L. Liu, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 474 – 475.
- [162] A. Pal, S. Shah, S. Devi, *Materials Chemistry and Physics* **2009**, *114*, 530 – 532.
- [163] S. Komarneni, R. Roy, Q. H. Li, *Mater. Res. Bull.* **1992**, *27*, 1393 – 1405.
- [164] H. Grisar, O. Palchik, A. Gedanken, V. Palchik, M. A. Slifkin, A. M. Weiss, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7148 – 7155.
- [165] T. Yamamoto, Y. Wada, H. Yin, T. Sakata, H. Mori, S. Yanagida, *Chem. Lett.* **2002**, *31*, 964 – 965.
- [166] M. Zawadzki, *J. Alloys Compd.* **2008**, *454*, 347 – 351.
- [167] I. Bilecka, I. Djerdj, M. Niederberger, *Chem. Comm.* **2008**, 886 – 888.
- [168] G. Böhler, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4982 – 4986; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4864 – 4867.
- [169] S. H. Jung, J. W. Yoon, J. S. Hwang, A. K. Cheetham, J. S. Chang, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4455 – 4460.
- [170] A. V. Murugan, T. Muraliganth, A. Manthiram, *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 903 – 906.
- [171] L. Chen, C. Z. Yuan, B. Gao, S. Y. Chen, X. G. Zhang, *J. Solid State Electrochem.* **2009**, *13*, 1925 – 1933.
- [172] Y. He, H. T. Lu, L. M. Sai, Y. Y. Su, M. Hu, C. H. Fan, W. Huang, L. H. Wang, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3416 – 3421.
- [173] J. Ziegler, S. Xu, E. Kucur, F. Meister, M. Batentschuk, F. Gindele, T. Nann, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4068 – 4073.
- [174] A. Arafat, J. C. Jansen, A. R. Ebaid, H. Vanbeekum, *Zeolites* **1993**, *13*, 162 – 165.
- [175] G. A. Tompsett, W. C. Conner, K. S. Yngvesson, *Chem. Phys. Chem.* **2006**, *7*, 296 – 319.
- [176] H. N. Vasan, C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1755 – 1757.
- [177] S. Ayyappan, R. S. Gopalan, G. N. Subbanna, C. N. R. Rao, *J. Mater. Res.* **1997**, *12*, 398 – 401.
- [178] S. Komarneni, R. Pidugu, Q. H. Li, R. Roy, *J. Mater. Res.* **1995**, *10*, 1687 – 1692.



- [179] S. Komarneni, M. Z. Hussen, C. Liu, E. Breval, P. B. Malla, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1995**, 32, 837 – 849.
- [180] S. Komarneni, D. Li, B. Newalkar, H. Katsuki, A. S. Bhalla, *Langmuir* **2002**, 18, 5959 – 5962.
- [181] J.-S. Schanche, *Mol. Diversity* **2003**, 7, 293 – 300.
- [182] C. Gabriel, S. Gabriel, E. H. Grant, B. S. J. Halstead, D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 213 – 224.
- [183] J. W. Walkiewicz, G. Kazonich, S. L. McGill, *Miner. Metall. Processing* **1988**, 5, 39 – 42.
- [184] R. G. Ford, *Mater. Process. Rep.* **1988**, 3, 1.
- [185] B. L. Hayes, *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*, CEM Publishing, Matthews NC, **2002**.
- [186] Mikrowellen-Laborgerät Handbuch Modell MARS 5, CEM GmbH; [www.cem.de](http://www.cem.de).
- [187] M. Ruck, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1222 – 1234; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1182 – 1193.
- [188] H. Fjellvåg, S. Furuseth, *J. Less-Common Met.* **1987**, 128, 177 – 183.
- [189] V. P. Glagoleva, G. S. Zhdanov, *Sov. Phys. JETP Engl. Transl.* **1956**, 3, 155 – 158.
- [190] M. Ruck, T. Söhnel, *Z. Naturforsch. B* **2006**, 61b, 785 – 791.
- [191] M. Ruck, *Z. Kristallogr.* **2010**, 225, 167 – 172.
- [192] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 243 – 249.
- [193] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 453 – 462.
- [194] B. Wahl, Th. Doert, T. Söhnel, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 457 – 467.
- [195] M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, 2. Aufl., McGraw-Hill, New York-Toronto-London **1958**, S. 323.
- [196] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 2050 – 2054.
- [197] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 2034 – 2042.
- [198] N. Alekseevskij, *Zh. Eksp. Teor. Fiz. SSSR* **1948**, 18, 101 – 105.
- [199] R. G. Ross, W. Humerothery, *J. Less Common Metals* **1962**, 4, 454 – 459.
- [200] H. Pfisterer, K. Schubert, *Z. Metallkd.* **1950**, 41, 358 – 367.
- [201] M. Ruck, *Solid State Sci.* **2001**, 3, 369 – 376.
- [202] G. S. Zhdanov, R. N. Kuzmin, *Kristallogr.* **1961**, 6, 872 – 878.
- [203] A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* **1971**, 25, 411 – 422.
- [204] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.* **1985**, 57, 603 – 619.

- [205] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710 – 712.
- [206] A. Taguchi, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 77, 1 – 45.
- [207] E. Kockrick, F. Schmidt, K. Gedrich, M. Rose, T. A. George, R. Skomski, S. Kaskel, *Chem. Mater.* **2010**, 22(5), 1624 – 1632.
- [208] A. Grigas, S. Kaskel, *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2011**, 2, 28 – 33.
- [209] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6024 – 6036.
- [210] A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 13226 – 13239.
- [211] H. Weller, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 43 – 55; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 41 – 52.
- [212] Y. Hasegawa, *Nature Physics* **2010**, 6, 80 – 81.
- [213] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **1957**, 108, 1175 – 1204.
- [214] D. Sprungmann, K. Westerholt, H. Zabel, M. Weides, H. Kohlstedt, *Phys. Rev. B* **2010**, 82(6).
- [215] A. H. Tullo, *Chemical and Engineering News* **2005**, 83, 25 – 28.
- [216] A. N. R. Bos, K. R. Westerterp, *Chem. Eng. Process.* **1993**, 32, 53 – 63.
- [217] A. Molnar, A. Sarkany, M. Varga, *J. Mol. Catal. A* **2001**, 173, 185 – 221.
- [218] P. Albers, J. Pietsch, S. F. Parker, *J. Mol. Catal. A* **2001**, 173, 275 – 286.
- [219] B. Coq, F. Figueras, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 173, 117 – 134.
- [220] L. Guczi, *Catal. Today* **2005**, 101, 53 – 64.
- [221] A. Borodzinski, G. C. Bond, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2006**, 48, 91 – 144.
- [222] M. M. Johnson, D. W. Walker, G. P. Nowack, *US Patent 4404124*, 1983.
- [223] J. Osswald, K. Kovnir, M. Armbrüster, R. Giedigkeit, R. E. Jentoft, U. Wild, Yu. Grin, R. Schlögl, *J. Catal.* **2008**, 258, 219 – 227.
- [224] J. Osswald, R. Giedigkeit, R. E. Jentoft, M. Armbrüster, F. Girgsdies, K. Kovnir, T. Ressler, Yu. Grin, R. Schlögl, *J. Catal.* **2008**, 258, 210 – 218.
- [225] M. Friedrich, *Diplomarbeit*, TU Dresden **2007**.
- [226] S. Shaikhutdinov, M. Heemeier, M. Bäumer, T. Lear, D. Lennon, R. J. Oldman, S. D. Jackson, H.-J. Freund, *J. Catal.* **2001**, 200, 330 – 339.
- [227] G. Rienäcker, E. Müller, R. Burmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1943**, 251, 55 – 70.
- [228] G. C. Bond, P. B. Wells, *J. Catal.* **1966**, 5, 65 – 73.
- [229] A. M. Doyle, S. K. Shaikhutdinov, S. D. Jackson, H. J. Freund, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5240 – 5243.
- [230] A. S. McLeod, R. Blackwell, *Chem. Eng. Sci.* **2004**, 59, 4715 – 4721.

- [231] C. M. Pradier, M. Mazina, Y. Berthier, J. Oudar, *J. Mol. Catal.* **1994**, 89, 211 – 220.
- [232] T. Komatsu, S. Hyodo, T. Yashima, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 5565 – 5572.
- [233] Q. W. Zhang, J. Li, X. X. Liu, Q. M. Zhu, *Appl. Catal. A* **2000**, 197, 221 – 228.
- [234] M. Morkel, G. Rupprechter, H. J. Freund, *Surf. Sci.* **2005**, 588, L209 – L219.
- [235] T. Herrmannsdörfer, R. Skrotzki, J. Wosnitza, D. Köhler, R. Boldt, M. Ruck, *Phys. Rev. B* **2011**, 83(14), 140501-1 – 140501-4.

## 6 Publikationen

### Zeitschriftenbeiträge

1. Room-Temperature Synthesis of Bismuth Clusters in Ionic Liquids and Crystal Growth of  $\text{Bi}_5(\text{AlCl}_4)_3$   
E. Ahmed, D. Köhler, M. Ruck,  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 297 – 300.
2. High-Yield Synthesis and Structure of Double-Walled Bismuth-Nanotubes  
R. Boldt, M. Kaiser, D. Köhler, F. Krumeich, M. Ruck,  
*Nano Lett.* **2010**, 10, 208 – 210.
3. A Water Sensitive Hydrate: The Bis-*Catena* Complex Salt  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{BiI}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
M. Erbe, D. Köhler, M. Ruck,  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 1513 – 1521.
4. Structure-Induced Coexistence of Ferromagnetic and Superconducting States of Single-Phase  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  Seen via Magnetization and Resistance Measurements  
T. Herrmannsdörfer, R. Skrotzki, J. Wosnitza, D. Köhler, R. Boldt, M. Ruck,  
*Phys. Rev. B* **2011**, 83(14), 140501-1 – 140501-4.
5. Low-Temperature Routes for the Synthesis of Different Morphologies of the Ferromagnetic Superconductor  $\text{Bi}_3\text{Ni}$   
D. Köhler, A. Grigas, R. Boldt, R. Skrotzki, T. Herrmannsdörfer, J. Wosnitza, S. Kaskel, M. Ruck,  
eingereicht.

---

## Danksagung

In dem Zeitraum der Promotion wurde ich von vielen Menschen in verschiedenen Bereichen gefördert, wofür ich mich an dieser Stelle herzlich bedanken möchte.

Besonderer Dank gilt:

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Michael Ruck für die Bereitstellung und Betreuung des interessanten und thematisch über alle Maße abwechslungsreichen Forschungsthemas, die wissenschaftliche Unterstützung und Förderung meiner Forschungsinteressen mit vielen wertvollen Diskussionen, Hinweisen und den gewährten Freiräumen.

Herrn Prof. Dr. Stefan Kaskel und Frau Dipl.-Chem. Anett Grigas (Anorganische Chemie I, TU Dresden) für die wundervolle und produktive Zusammenarbeit, die Unterstützung in jeglichen Fragen bei der Bearbeitung des Themas der templatgestützten Synthese sowie für die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. Peer Schmidt (FH Lausitz) für die Unterstützung meiner wissenschaftlichen Arbeiten, die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen mit wertvollen Anregungen und Ratschlägen sowie den größten nichtwissenschaftlichen Gewinn während meiner Promotion.

Herrn PD Dr. Thomas Doert und Herrn Dr. Jürgen Getzschmann für die wissenschaftliche Begleitung meiner Laufbahn und das stets freundschaftliche und vertraute Miteinander im Arbeitskreis und innerhalb des Instituts für Anorganische Chemie der TU Dresden.

Frau Dipl.-LMChem. Regine Boldt (Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden) für die kollegiale Unterstützung, das permanente „mit Rat & Tat zur Seite stehen“ besonders in den Anfängen des nomadenhaften Wissenschaftstreiben im FFB bis hin zur Sesshaftigkeit in der „126“ – eine unvergessliche Erfahrung.

Herrn Dr. Frank Krumeich (Elektronenmikroskopiezentrum, ETH Zürich) und Herrn Dr. Dorin Geiger (Speziallabor für höchstauflösende Elektronenmikroskopie und Elektronen-holographie der TU Dresden, Triebenbergr) für unzählige TEM-Untersuchungen, die

---

Heranführung an die Methode und die Geräte „von der Pike auf“ sowie die Geduld mit mir und den Proben.

Herrn Prof. Dr. Gotthard Seifert (Theoretische Chemie, TU Dresden) für die Einladung zum Workshop *Inorganic Nanotubes* (San Sebastian 2009) und die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen rund um das Thema der Anorganischen Nanoröhren sowie Herrn B.Sc. Bertold Rasche für die Durchführung quantenchemischer Rechnungen von „DWBiNTs“.

Herrn Prof. Joachim Wosnitza, Herrn Dr. Thomas Herrmannsdörfer und Herrn Dipl.-Phys. Richard Skrotzki (Institut Hochfeld-Magnetlabor, Helmholtz-Zentrum Dresden Rossendorf e.V.) für die Durchführung zahlreicher magnetischer Messungen, die stets unkomplizierte Zusammenarbeit und die wissenschaftlichen Diskussionen am Telefon oder bei einem Kaffee.

Herrn Prof. Dr. Ulrich Guth, Herrn Dr. Jens Zosel, Herrn M.Sc. Matthias Schelter und Frau Annett Vogel (Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V., Meinsberg) für die umfangreichen gassensorischen Untersuchungen, die wissenschaftlichen Diskussionen und die stete Vermittlung des Gefühls in Meinsberg jederzeit willkommen zu sein.

Herrn Dr. Marc Armbrüster und Herrn Dipl.-Chem. Matthias Friedrich (MPI Chemische Physik fester Stoffe Dresden) für die Untersuchungen zur Semihydrierung von Acetylen sowie für zahlreiche wissenschaftliche Diskussionen und Anregungen auch während des Kubbs.

Frau Dr. Gudrun Auffermann (MPI Chemische Physik fester Stoffe) für die Anfertigung der Elementaranalysen.

Frau Gudrun „Guddi“ Kadner für die fortwährende Unterstützung in praktischen Fragen und ihre experimentelle Mitarbeit.

Frau Dipl.-Ing. Hannelore Dallmann (Anorganische Chemie TU Dresden) für die thermischen Analysen.

Frau Ellen Kern (Physikalische Chemie TU Dresden) für REM-Untersuchungen und EDX-Messungen.

---

Herrn Detlef Püschel für die ständige Bereitschaft unter der „34842“.

Herrn M.Sc. Martin Kaiser und Herrn B.Sc. Martin Heise für ihre Arbeit als studentische Hilfskräfte.

Dem gesamten Arbeitskreis Anorganische Chemie II sowie den Mitarbeitern des Instituts für Anorganische Chemie der TU Dresden für die unglaublich tolle, stets kollegiale Arbeitsatmosphäre sowie die zahlreichen wissenschaftlichen und „weiterführenden“ Diskussionen.

Meinen Freunden, meiner Familie und besonders meiner Freundin Anett für die liebevolle Unterstützung sowie die grenzenlose Geduld außerhalb der Universität in den letzten Jahren.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

DANKE!

---

## **Versicherung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

## **Erklärung**

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Dresden unter wissenschaftlicher Betreuung von Herrn Prof. Dr. M. Ruck im Zeitraum von November 2006 bis Mai 2011 angefertigt. Es haben keine früheren erfolglosen Promotionsverfahren stattgefunden.

Hiermit erkenne ich die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 23. Februar 2011 an.

Dresden, den 08.07.2011

Daniel Köhler